



TITLE:

# 汚水のオゾン処理に関する基礎的研究( Dissertation\_全文 )

AUTHOR(S):

河原, 長美

---

CITATION:

河原, 長美. 汚水のオゾン処理に関する基礎的研究. 京都大学, 1978, 工学博士

ISSUE DATE:

1978-09-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k2098>

RIGHT:



# 汚水のオゾン処理に関する基礎的研究

昭和52年11月

河原長美

# 汚水のオゾン処理に関する基礎的研究

昭和52年11月

河 原 長 美

# 目 次

第 1 章	緒 論	1
第 1 節	緒 言	1
第 2 節	オゾン処理の歴史	2
第 3 節	本論文でとりあげる課題	3
第 2 章	オゾン処理の処理特性	5
第 1 節	概 説	5
第 2 節	純物質のオゾンに対する反応特性	6
2.1	概 説	6
2.2	オゾン化反応の文献的考察	6
2.3	実験目的と実験方法	11
2.3.1	実験目的	11
2.3.2	実験方法	11
2.3.3	ゲルクロマトグラフィー	12
2.4	実験結果および考察	14
2.4.1	対象物質の特性と処理効果	14
2.4.2	生成物に関する検討	17
第 3 節	最初沈殿池沈後水（沈殿下水）のオゾン処理	21
3.1	概 説	21
3.2	下水とそのオゾン処理に関する文献的考察	21
3.3	沈殿下水のオゾン処理実験	25
3.3.1	実験目的	25
3.3.2	実験方法	25
3.3.3	実験結果および考察	26
3.4	純物質のオゾン処理との比較検討	33
第 4 節	2 次処理水のオゾン処理	35
4.1	概 説	35

4 2	2次処理水の水質	35
4 2.1	従来の研究	35
4 2.2	実験結果と考察	37
4 3	2次処理水のオゾン処理実験	40
4 3.1	従来の研究	40
4 3.2	実験目的と実験方法	42
4 3.3	オゾン処理による2次処理水の質変化	42
第5節	し尿およびし尿処理脱離液のオゾン処理	46
5.1	し尿の成分	46
5.2	実験方法	48
5.3	実験結果と考察	48
5.3.1	COD(Cr)ならびにBOD <sub>5</sub> の変化	48
5.3.2	脱色効果	49
第6節	要 約	49
第3章	オゾン処理における速度過程に関する2, 3の考察	92
第1節	概 説	92
第2節	オゾンの自己分解および水への吸収	92
2.1	概 説	92
2.2	従来の研究	93
2.2.1	オゾンの自己分解反応	93
2.2.2	オゾンの水中への吸収	94
2.3	実験目的と実験方法	96
2.4	実験結果および考察	97
2.4.1	オゾンの自己分解に対する容器壁面の影響	97
2.4.2	自己分解速度のpHならびに温度に対する依存性	97
2.4.3	連続式接触装置内での自己分解実験	98
第3節	2次処理水のオゾン処理に関する速度論	100
3.1	概 説	100
3.2	COD(Cr)除去過程のモデル化	101
3.2.1	実験方法	101

3.2.2	COD( $c_r$ ) 除去速度の定式化	102
3.3	いくつかの 2 次処理水の COD( $c_r$ ) 除去速度	104
3.3.1	実験方法	104
3.3.2	実験結果と考察	105
3.4	ゲルクロマトグラムと COD( $c_r$ ) 除去速度	106
3.4.1	実験方法	106
3.4.2	実験結果と考察	107
第 4 節	沈殿下水のオゾン処理に関する速度論	109
4.1	概 説	109
4.2	実験目的と実験方法	109
4.3	実験結果と考察	110
第 5 節	COD( $c_r$ ) 除去速度の理論的検討	113
第 6 節	汚水処理における各速度過程の検討	120
第 7 節	要 約	123
第 4 章	水処理システムにおけるオゾン処理	139
第 1 節	概 説	139
第 2 節	オゾン処理の操作特性	139
第 3 節	汚水の殺菌法としてのオゾン処理	140
3.1	概 説	140
3.2	従来の研究	141
3.2.1	殺菌効果の比較検討	141
3.2.2	酸化特性の比較検討	145
3.2.3	微生物に与える影響について	146
3.3	2 次処理水中の浮遊物質の影響	147
3.3.1	実験目的と実験方法	147
3.3.2	実験結果と考察	149
3.4	処理水中の有機物の分画による検討	153
3.4.1	実験目的と実験方法	153
3.4.2	両処理法の酸化特性	154
3.4.3	微生物の増殖に与える影響	155

3.4.4	生物分解性に与える影響	155
3.5	本節のまとめ	156
3.5.1	処理効果について	156
3.5.2	微生物に与える影響について	157
第4節	活性炭処理の前処理としてのオゾン処理	158
第5節	今後の課題	160
第6節	要 約	161
第5章	結 論	179
	謝 辞	190

# 第 1 章 緒 論

## 第 1 節 緒 言

本研究は、上水における殺菌法としてフランスを中心に広く用いられているオゾン処理を各種水質レベルの汚水に適用し、期待される処理効果ならびに処理の機構について実験的に検討を加え、オゾン処理の汚水処理における役割を明確にすることを目的としている。

ところで、汚水処理へのオゾン処理の適用を論ずる場合、現時点においては一般論として高度処理法としてのオゾン処理の位置付けが第一義的に想起されるが、単に高度処理法としての位置付けにとどまらず、汚水処理システムへの適用全般についての検討を加える必要がある。たとえば、汚水の殺菌法としての位置付け、活性炭処理の前処理としての位置付けなども見落としにできない項目である。このように、総合的に検討を加えるためには、処理特性、とりわけ他処理に比して卓越する質変換特性を明らかにする必要がある。

ところが、従来オゾン処理は、上水分野で発展し、活用されてきたため、比較的清浄な水に関する殺菌や脱色・脱臭の研究例は豊富であるが、有機物が存在する汚水中での処理にあってそれぞれの効果がどのように現われるかに関してや、処理に伴って有機物がどのような挙動をとるかに関しては、十分な検討が加えられてこなかった。そのため、オゾン処理の汚水処理における処理特性に関しては、不明な点が多々残されてきている。そこで、本論文では基礎的な処理特性、とりわけ質変換特性の把握・解明ならびに処理過程の定量化に多くの部分を割り当てた。

現在実用化されている水処理法は、汚濁物除去効率や処理の効率に重点を置いて検討がなされてきた結果、処理に伴って生じる 2 次汚染の環境へのインパクトや、処理水の安全性に関する配慮は比較的片たったものであり、いくつかの処理法に関しては問題が投げかけられている。また、過去において定性的あるいは定量的な解析による研究がほぼ完了したと見なされた処理法に関しても、流入水量、水質の変動に伴う諸条件の変化に対応する技術開発が展開されつつある。このような現状を考慮するとき、ある処理方法が実用化される際には、多くの処理特性のうちごく一部の特性が活用されるだけであるにせよ、処理特性全体をできる限り詳細に把握しておくことが必要であろう。

そこで、本論文においては、当面実用化が予期されそうにない汚水の処理であっても、水質条件から、処理特性の全体像を明らかにする上では有益な知見が得られると判断される汚水に関しては、検討を加えた。また、汚濁物除去効率や処理の効率だけに着目するのではなく、処理に伴う環境への影響についても言及した。これらは、汚水処理への位置付けを総合的に検討する際には不可欠なものであろう。



## 第2節 オゾン処理の歴史<sup>1)2)</sup>

オゾン処理は古い歴史を有しており、その歴史を明らかにすることは、オゾン処理の現状を把握し、さらに今後の動向を展望する上で重要である。ここでは、オゾン処理の歴史について、技術的な面を中心に考察を加える。

オゾンの発見は1785年にVan Marumによってなされ、1840年にはShon bein が新物質として報告し、その数年後には、 $O_3$ という分子構造が明らかにされた。

オゾンの水処理への適用の試みは、最初は飲料水の消毒を目的としたものであった。オゾンによる殺菌に関しては、すでに1873年に、オゾンがカビやバクテリアを分解するとの報告がなされている。以後も、Ohlmuller 等によって活発に研究がなされた。これらの結果を踏まえ、1892年には、ドイツにおけるオットー式装置など、いくつかの実験用プラントが、さらに1906年にはフランスのニース浄水場で大規模な実プラントが建設された。それ以後、主としてヨーロッパ、とりわけフランス、ドイツ、オランダなどの国々で次々とオゾン処理施設が建設された。初期におけるオゾン処理の採用は、オゾンの強力な酸化力についての認識があったにもかかわらず、殺菌を目的としたものに限られていた。オゾン処理の歴史は、塩素処理よりも古いと言われているが、その普及が塩素に比して劣っているのは、設備費と維持費とが塩素に比してより高価であったことと殺菌力の持続性の差によるものであろうと言われている。

最初、ヨーロッパにおいて殺菌剤として価値を見出されたオゾンは、1900年代になってアメリカに渡るが、アメリカにおいては、殺菌よりも脱色・脱臭等の効果が注目された。1940年には、ホワイトニングに、消毒の前処理としてのオゾン処理プラントが、1949年にはフィラデルフィアに、味、におい、マンガン除去を目的として世界最大のプラントが建設された。後者のプラントは塩素に比して高価であるという理由で1959年に運転が停止されている。

研究面においては、オゾンと塩素との比較検討が、多数なされており、オゾンの能力の方が高く評価されているが、費用の点では高価であると指摘されている。

その後、1950年ごろからオゾンによって比較的容易に分解されるシアン、フェノールを含む工場廃水や、ABSを含む廃水の処理へのオゾン処理の適用に関し研究が始まる。<sup>3)</sup> しかしながら、上水におけるほどには活発になされなかったようである。これは、処理を完遂するには多量のオゾンが消費されるため、費用が高くつくことに原因があったようだ。

今日見られるように、上水のみならず下水や工場廃水等の多方面にわたって研究が行なわれるようになったのは、1960年代にはいつてからである。このように活発に研究がなされるようになった背景には、米国環境保護庁が1960年から下水の高度処理計画に着手し、その計画中でオゾン処理も高度処理法の1つとして注目したことがあげられるであろう。そして、日本における研究もこ

の頃から活発になされだした。

広範な分野にわたる研究成果より、オゾンの水処理への適用は上水における殺菌・脱色・脱臭を目的とした処理から、各種水処理プロセスにおけるプロセス全体の処理効果を向上させる単位操作として、オゾン処理の処理効果を活用する方向へと展開されてきている。

上水の分野では、MDプロセスが開発され、いくつかの都市で採用されてきている。MDプロセスとは、マイクロストレーナー、オゾン、急速砂ろ過を組み合わせた処理であり、つぎのようなプロセスで処理がなされる。まず始めにマイクロストレーナーにより数 $\mu$ 以上の浮遊物が除去される。

続くオゾン処理では、水質の相違により以下に述べる二つの効果のいずれかが期待される。

(1) 濁度を生じないで、色度を完全に除去する。

(2) コロイド状の粒子の生成 (micellization) により、濁度を生じる。

(1)の場合、水処理はこれで完了する。(2)の場合、凝集剤が加えられ、生成したフロックは急速ろ過で除去される。Diaper<sup>4)</sup> は、MDプロセスと従来の方法(直接砂ろ過+オゾン処理)とを比較し、前者のほうが良質の水が得られ、凝集剤が少なくすみ、ろ層の持続時間が長いと報告している。

污水处理の分野においてはつぎのようである。下水2次処理水の場合には消毒を目的とした実プラントが建設されてきている。<sup>5)</sup> また、脱色・脱臭を目的としたプラントが開発されつつある。このように、殺菌効果や質変換特性をどのように活用するかが焦点となってきている。工場廃水処理、特に染色廃水処理においては、活性炭処理との組み合わせが注目されている。<sup>6)</sup>

ところで、日本においては、上水の分野で最も活発に開発研究がなされており、<sup>7)</sup> 実用化の点でも臭気除去対策を中心に最も進んでいると言えるが、フランスでの100を大きく越える実プラント数と比較すると遠く及ばない。

一方、污水处理の分野では、従来外国であまり研究がなされてこなかったことも関係して、進んだ研究もなされている。染色廃水処理では日米下水処理技術委員会でも論じられており、<sup>8)</sup> これらの成果を基に、実用化がはかられつつある。

今後、オゾン処理は、上水の分野に限らず、污水の分野でも広く実用化がはかられていくものと考えられる。

### 第3節 本論文でとりあげる課題

本論文の最終目的は、オゾンの有機物酸化反応を検討し、これを基に既存の污水处理システム中でオゾン処理のはたす質変換効果を十分把握評価し、污水处理システムにオゾン処理を位置付けることにある。そこで、欠除している多くの基礎的事項、たとえば汚水中の有機物に対する除去特性酸化特性に関する事項について実験的に検証を進めた。

さらに、当面実用化が可能であると考えられるオゾン処理の適用方法については、実用上想定される条件下で実験的な検討を加えた。

本論文においてとりあげた課題は、具体的には次のようであった。

第2章においては、オゾン処理の処理特性について考察を加えた。オゾン処理は、オゾンの酸化力による有機物質の質変化、無機化といった、質変換能を中心とする処理法であるので、この、質変換特性に焦点をあわせて考察した。ところで、質変換特性は、処理対象となる汚水中の成分とオゾンとの反応に起因するものであるから、内存物質の組成、性状により、質変換特性の現われ方が異なるものと考えられる。そこで、組成・性状の大きく異なる汚水、すなわち下水、2次処理水、し尿、し尿処理脱離液をとり上げ、これらの各汚水において卓越する成分と卓越する質変換特性との関連について検討を加えた。

また、これら実汚水に関する処理特性をより明確に把握し、また、理論的な解析の基礎資料を得るために、各種純物質のオゾン処理実験を行ない、処理特性の検討を加えた。

第3章では、第2章で明らかとなった処理特性を踏まえて、オゾン処理を構成している速度過程について検討を加えた。ここでは、オゾンの水中への吸収、自己分解反応、オゾン処理による有機物の質変化ならびに除去に関して速度論的な検討を加えた。とりわけ、処理にともなう内存有機物の変化をゲルクロマトグラムの変化として把握し、これを基に反応速度式の定式化を試みた。

第4章では、以上の2・3章で得られた結果を基礎として、当面実用化までに最短距離にあると考えられるいくつかの利用方法について検討を加えた。こことりあげたのは、活性炭処理の前処理としての使用と、殺菌効果を中心としつつも、質変換効果をも活用する汚水の最終処理としての使用とである。

## 第 2 章 オゾン処理の処理特性

### 第 1 節 概 説

オゾン処理は、オゾンの強力な酸化力に着目し、その酸化反応により汚水中の成分を処理する化学的酸化処理法である。そのため、処理対象水中の成分の化学的特性により大きく影響される。それゆえ、汚水中の成分把握抜きには処理特性の把握は十分に行なえない。ところが、汚水中の成分の把握は、それらが希薄であり、その上に種類も多く、なおかつ時間的にまた地域的にも大きく変動することが考えられ、一義的に詳細な水質の把握を行なうことはほとんど不可能である。そこで、本章では処理対象水に限定されてはいるがその中の汚濁成分の把握と、汚濁成分がオゾンと反応する結果生じる処理特性の把握とを並行させて検討を進めた。

オゾン処理の卓越する処理特性は、処理対象水中の卓越する成分との連関が大きい。しかしながら、オゾン処理の各処理特性は、対象水の性状によって処理効果全体にしめる比重に違いがあっても、処理の過程において同時に生じているものと考えられる。そこで、対象とする汚水の種類を変えることにより、各汚水において卓越する処理特性を一つ一つ明確にすることにより、汚水処理において現われるオゾン処理の処理特性を総合的に把握できるであろう。

このようにして明確にされた処理特性は、次章で述べる速度論的な把握とあわせて、オゾン処理システムへの適用方法を特色づける上で、また、新たな処理の適用可能な分野を探る上で、さらにはオゾン処理水の生態系等への影響を予測する上でも重要であろう。

以上のような視点に基づき、本章ではオゾン処理の処理特性、とりわけ質変換特性に重点を置き検討を試みた。なお、本章の構成は次のようになっている。

第 2 節では、汚水処理の視点から、オゾンと各種純物質との反応について、文献考察をも含めて検討する。とりわけ、汚水処理全般にかかわる基礎的事項、たとえば各種純物質のオゾン処理の難易、処理過程での挙動および酸化生成物などについて検討する。

第 3 節では、最初沈殿池沈後水（以後沈殿下水という）を対象水としてとりあげ、比較的高濃度に有機物を含み、なおかつ粗大な成分の比率の大きい汚水における処理特性を明らかにする。

第 4 節では、下水 2 次処理水を取りあげ、生物的に難分解性の物質が卓越し、かつその濃度が比較的希薄で比較的溶解性の成分の比率が高い汚水における処理特性を検討する。

第 5 節では、し尿およびし尿処理脱離液を取りあげ、オゾン処理により生じる効果を整理、分析する。

以上、本章で検討した汚水はすべて下水系の汚水であり、工場廃水等の汚水については検討を加えていないが、純物質の処理において現われた処理特性は、工場廃水等のオゾン処理の処理特性を

把握する場合にも活用できよう。

## 第2節 純物質のオゾンに対する反応特性

### 2-1 概 説

本節では、オゾン処理の污水处理システムへの適用を検討する上で基礎的事項である各種純物質とオゾンとの反応について、酸化の難易、酸化生成物、水中からの除去もしくは酸化・分解の特徴といった側面について検討を加える。ここでとりあげた物質は有機物が中心であり、污水のオゾン処理を想定して污水中に含まれる成分を主体とするが、污水中の成分としてポピュラーでない物質についても、オゾン処理の適用の可能性を広く検討する立場からとりあげた。

本節の構成は次のようである。

2-2においては、オゾン化反応に関し文献的考察を加えた。ここでは、オゾン化学の成果を、水処理の立場に基づき、オゾン化反応の難易および酸化反応生成物に留意して整理した。

2-3においては、実験目的と方法について述べた。なお、本研究において多用したゲルクロマトグラフィーについても説明を行なった。

2-4においては、污水に含まれている有機物のいくつかについて、実験的に検討を加え、污水处理において現われる処理特性を解析する上で基礎的となる、各種有機物のオゾン処理による挙動を考察した。

### 2-2 オゾン化反応の文献的考察<sup>9)</sup>

オゾンは有機化学の分野では古くから化学合成や化合物の構造決定に用いられ、その反応機構に関する研究が行われている。しかし、これらのほとんどはオゾンを純有機物に水以外の溶媒中で作用させており、しかも、反応対象物質の濃度は水処理のそれに比し格段に高い。また、オゾンはそれ自身酸化触媒的作用を有し、これは用いるオゾン濃度の希薄さとか、溶媒条件に左右される。したがって、オゾン化学の成果は水処理で取り扱うような希薄水溶液の場合に、直接には適用できないが、水処理の立場から重要である各種有機物の酸化反応の難易や、酸化反応生成物に関する多くの知見を得ることができ、そうすることはオゾンの実際の応用に理論的背景を与えるものと考えられる。そこで、このような視点からオゾンと有機物との反応について文献的考察を行った。<sup>10)11)12)13)14)15)</sup>

オゾン分子は、図-1に示すような共鳴混成体として表わされており、その結果(1)1,3-双極子付加(図-2参照)、(2)相手分子の電子密度の高い部分と反応する求電子的作用、ならびに(3)相手分子の電子密度の低い部分と反応する求核的作用(図-6参照)を行なうと考えられている。

オゾンによって酸化される有機物としては、不飽和結合をもつ オレフィン系やアセチレン系化合物：芳香族単環および縮合環化合物：炭素－炭素二重結合をもつ化合物：飽和炭化水素：アルコール，エーテル，アルデヒドなどの酸素を含む化合物：アミン，硫化物，スルホキンド（ $RR'S=O$ ）ホスフィン（リン化水素 $PH_3$ の水素を炭化水素基 $R$ で置換した化合物の総称），曲リン酸化合物（ $PHO_3$ を有する化合物）のような，電子密度の低い部分と反応するところの求核分子：様々な型の炭素－金属結合などがあげられている。

炭素－炭素の二重結合は，先にあげた系の中では通常最もオゾンとの反応性が高いとされているが，時には炭素－酸素の二重結合や，求核性のものはこれと同程度あるいはより高い反応性を示すと言われている。飽和炭化水素は先のグループの中では最も反応性が低いとされている。つぎに，各物質ごとに，反応生成物，および反応の難易に留意しながら，オゾン酸化反応を整理する。

#### (1) 不飽和結合

##### i) オレフィン系二重結合

オゾンと炭素－炭素二重結合との反応に関してはかなり以前から研究されており，以前には，オゾン化生成物は二重結合とオゾンの付加化合物でトリオキシラン（エチレンオゾニド）構造によって表わされる純粋物質と考えられていた（図－2参照）が，近年の多くの研究結果により多くのオゾン化生成物はかなり複雑な組成を持ち，オゾニドはときにはその組成の一成分にしかすぎないことがわかってきている。

オゾンの反応機構についてはCriegeeが提案した両性イオンと呼ばれる活性の中間体を仮定することにより，多くのオゾン化反応の機構を説明しようといわれている。この両性イオンは1，3－双極子付加によって生じる初期オゾン化物（I）から生成され，さらにそれはもとのオレフィンの構造と使用された反応条件に依存して，図－2に示すような4つの経路を進むといわれている。ここで生成されたオゾニド（図－2参照）は，水と反応しカルボニル化合物と過酸化水素とに分解し，さらにその際に生成されるアルデヒドは過酸化水素によりカルボン酸に酸化分解されると言われている。水処理分野では両性イオンとプロトン溶媒（水，アルコール，酸など）とが反応してヒドロペルオキシドを生じる経路が重要であり，水溶液中ではヒドロキシヒドロペルオキシドがオゾン分解の生成物であると予想されている（図－2で $G=OH$ の場合）。

水中でのオゾン分解についてはほとんど研究がなされていないが，Prude は水溶液中でメチルオレイン酸塩と鎖状メチルオレイン酸塩をオゾン化し，過酸化物であるオゾン分解産物からいろいろな条件下でアルデヒドあるいはカルボン酸をえた。これは図－3に示すようにヒドロキシヒドロペルオキシド中間体をもとにして，過酸化水素を放出してアルデヒド

に、あるいは脱水してカルボン酸に変化すると説明された。しかしながら、この種の反応は特殊な反応条件でない限り非常に遅いだろうと推定されている。

オレフィンの置換体のオゾン化では、オゾン分解とエポキシド形成反応が並発する。エポキシド形成反応とは二重結合が部分的にのみ開裂し、エポキシド（三員環をなすオキシド）あるいはその転位化合物であるアルデヒド、ビニールアルコールを生じる反応であり、これを図-4に示す。エポキシド形成反応は、オレフィンの炭素-炭素二重結合の一つの炭素原子についた置換基の容積が増加するとエポキシド形成反応が有勢になることが明らかにされている。生成物については、脂肪族の置換基の場合にはエポキシドが、芳香族置換基の場合にはアルデヒドやビニールアルコールが得られる傾向にあると言われている。

#### ii) アセチレンの三重結合

アセチレン化合物は、オゾンと三重結合の部分でたやすく反応することが知られている。しかし、その反応の詳細については明らかでない。図-5に、Criegeeの機構に従ってオゾン分解される場合について示す。図-5からもうかがえるように、過酸化物からたやすくカルボン酸へ分解すると推定されている。

#### iii) 芳香族化合物

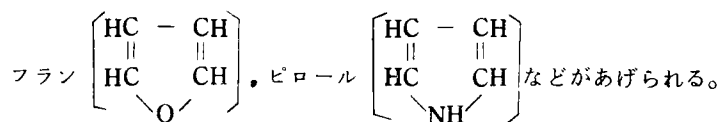
芳香族化合物のオゾン化では、炭素-炭素結合への1, 3-双極子付加と求電子的作用とが生じ、炭素-炭素二重結合への反応性はオレフィン、芳香族縮合環、芳香族単環の順に小さくなると言われている。また、芳香族の中でも、置換基によって反応性は変化し、電子密度を局部的に高くし求核的作用を容易にする置換基（-OH, -NH<sub>2</sub> など）がある場合には、オゾンとの反応性が高くなり、逆の場合は反応性は低下すると言われている。

芳香族化合物の水溶液中でのオゾン分解については、フェノールを除いてはほとんど報告されていない。フェノールに関しては、工場廃水中に含まれる場合が多いことも関係して多くの報告がある。フェノールは芳香族化合物の中でも反応しやすい化合物の1つであり、Gould<sup>16)</sup>はフェノールが分解し、グリオキサール（CHO-CHO）、グリオキシル酸（CHO-COOH）、シュウ酸（COOH-COOH）炭酸ガスになることを報告している。なお、Bailey<sup>10)</sup>によってフェノールのオゾン酸化に関する詳細な検討もなされている。

他のフェノール類、ナフトールについても容易にオゾンにより酸化されることが報告されている。

### Ⅲ) 複素環式化合物

不飽和結合を有するほとんどの複素環式化合物はすみやかにオゾンと反応する。たとえば



ただし、ピリジン環  $\left[ \begin{array}{ccc} & \text{C} & \\ & // & \\ \text{C} & & \text{C} \\ | & & | \\ \text{C} & & \text{C} \\ | & & | \\ \text{C} & & \text{N} & \end{array} \right]$  は、オゾンによってはゆるやかにしか酸化されない。

### V) 炭素-窒素二重結合

シッフ塩基 ( $\text{RCH}=\text{NR}'$ ) , アミン類 , ヒドラゾン ( $\text{RR}'\text{C}=\text{NNH}_2$ ) などの炭素-窒素二重結合は容易にオゾンと反応することが報告されている。主要な反応は、炭素-窒素二重結合の開裂を経て進み、ケトン , アルデヒドまたはカルボン酸を生成すると言われている。たとえば、アルキルイソシアニド ( $\text{R}-\text{N}=\text{C}$ ) からイソシアナ酸塩への反応は、図-6 のようであると言われている。この例からも類推できるように、無機シアン化物はオゾンによって容易にシアン酸塩に酸化される。

#### (2) 求核類

分子中に、求核性原子を含む有機化合物は、オゾンと容易に反応すると言われている。これらの化合物の例としては、硫化物 ( $\text{R}_2\text{S}$ ) アミン類などがあげられる。硫化物は、スルホキシド ( $\text{R}_2\text{S}=\text{O}$ ) , スルホン  $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{R}-\text{S}-\text{R} \\ || \\ \text{O} \end{array} \right]$  に酸化されると言われている。アミン類の酸化は、オ

レフィン二重結合よりもすみやかに生じ、酸化生成物は、ニトロ基 ( $-\text{NO}_2$ ) やニトロソ基 ( $-\text{NO}$ ) を含む化合物および側鎖が酸化分解された結果生じるカルボニル化合物などであると言われている。

#### (3) 炭素-水素結合

(1), (2) で述べたような、オゾンとの反応性が高い反応基が存在しない場合には、オゾンは炭素-水素結合とも反応するようになる。

飽和鎖状炭化水素については、気相における研究によると、メタンやエタンはオゾンによりそれぞれホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドになると言われている。一般に第2もしくは、第3炭素原子 (2個もしくは3個の炭素原子と結合している炭素原子) における炭素-水



素結合が酸化されやすいと言われている。

酸素を含む有機物に関しては、それぞれつぎのようであると言われている。アルデヒド類はカルボン酸へ、第1アルコール、第2アルコール（第1炭素、第2炭素に-OH基をもつもの）では、カルボン酸またはアルデヒドあるいはケトンへ、エーテルはアルコールとエステルへ各々酸化される。この様子を図-7に示す。

以上、各種の有機物について、オゾンとの反応性および反応生成物を中心に文献考察を行った。これらの結果について、反応生成物および反応性の面から要約するとつぎのようである。

オゾン酸化による生成物は、反応経路が複雑なことから、各種の結合が酸化されることによりかなり複雑な組成を有している。しかしながら、生成物の多くは、カルボニル化合物と総称されるカルボニル基( $\text{>C=O}$ )を有する化合物である。カルボニル化合物の中には、ケトン( $\text{R}_2\text{C=O}$ )アルデヒド( $\text{RCHO}$ )カルボン酸( $\text{-COOH}$ を有する化合物)なども含まれる。また、これらの生成物の多くは、もとの化合物の開裂により生成する。水処理の立場からは、水や炭酸ガスまで分解するかどうかに関心事項の一つであるが、フェノールの場合には炭酸ガスまで分解される部分も存在するようである。

各種有機物のオゾンとの反応性はつぎのようである。オゾンは、炭素-炭素2重結合および3重結合を含む化合物、芳香族化合物、ピリジン環を含むものを除く不飽和結合を有する複素環式化合物、炭素-窒素2重結合を有する化合物などの不飽和化合物や求核類とすみやかに反応する。これらの中で、通常、炭素-炭素2重結合を有する化合物が最も反応性が高いとされているが、炭素-窒素2重結合を有するものや求核類の中には、炭素-炭素2重結合を有するものよりも反応性が高いものも存在し、アミン類がその例としてあげられている。以上のような反応性の高い化合物が存在しなくなると炭素-水素結合も酸化される。なお、エーテルの酸化の際には、ひきつづく反応によって分子が開裂するとされている。

最後に、水処理と関連づけて<sup>17)</sup>合田らが行ったスクリーニングテストの結果を表-1に示す。このテストは下水中にみられるであろうと予想される物質のうち、いくつかの純粋物質について各々100ppm濃度の水溶液においてオゾンとの反応特性を求めたものである。この表よりオゾン処理が有効と考えられる成分は、たんばく質、アミノ酸、芳香族、複素環式化合物、ケト酸、フミン酸、リグニンなどであり、先の一般論と一致する。炭水化物系については酸性溶液中でそれが安定なためオゾンの作用はうけないようであるが、中性<sup>1)</sup>、アルカリ性溶液においては、炭水化物は不安定となり分解する。このように、合田らの研究は、オゾン化学の分野での分野での実験条件が、水処理における条件とは異なる点が多いにもかかわらず、オゾン化学の成果は水処理におけるオゾン酸化を解明する上で有効であることを示している。

以下においては、オゾン化学の成果を、オゾン処理における質変換特性解明の理論的背景として用いるが、オゾン化学の分野では、全有機性炭素（TOC）や化学的酸素要求量（COD）などで表わされる系に含まれる有機物全体の変化は明らかにされておらず、また被酸化物として汚水中の主要成分をとりあげることは少ない。そこで、次項以下において、汚水中に含まれる各種有機物を対象に、処理特性の基本的な点に関して、実験的に検討を加えた。

## 2-3 実験目的と実験方法

### 2-3-1 実験目的

オゾン処理の処理特性の根本には、オゾンと各種物質との酸化反応が何らかの形で関連しており、各種化合物のオゾン酸化反応を検討することは重要である。この意味において、オゾン化学の成果は有用である。しかしながら、処理特性には、各種化合物のオゾンに対する反応性以外の他の属性も関与している。たとえば、水に対する溶解度や分子量の大小なども、処理特性に大きく関与している。このため、オゾンとの反応性だけでは、処理特性を明らかにすることはできず、上述のような属性も考慮する必要がある。

そこで、汚水中に含まれると考えられる有機物を構造によって炭水化物、アミノ酸、蛋白質、カルボン酸（アミノ酸を除く）に分類し、つぎのような視点からそれらのうちいくつかをとりあげ、オゾン処理を行なった。

- (1) 生化学的性質 ---- 代謝の難易
- (2) 水中での存在形態 ---- 溶解性・非溶解性あるいは親水性・疎水性
- (3) 分子量 ---- 高分子・低分子
- (4) 分子の構造 ---- 飽和・不飽和あるいは直鎖・分岐式

以上の実験から、オゾン処理における有機物の処理過程ならびに酸化生成物の性状と、各種有機物の特性との関連を明らかにし、オゾン処理特性に関して基礎的な理論化をはかることを試みる。

### 2-3-2 実験方法

実験装置はバッチ式気泡塔（ $\phi 50 \times 1000$ ）で、装置の系統図を図-8に示す。以下の実験においては、特に断わらない限り同じ装置を用いた。

実験条件は次の通りであった。

下水のpHが、炭酸塩やリン酸塩で中性付近に緩衝されていることを考慮して、中性領域の緩衝液であるリン酸緩衝液（リン酸二水素カリウム-リン酸水素二ナトリウム）を用いた。オ

ゾン化ガス流量は  $1.0 \text{ l/min}$  であり、水温は  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  であった。各種有機物濃度は、とくに断わらない限り  $150 \text{ mg/l}$  であった。また、オゾン濃度は各場合ともほぼ  $73 \text{ mg O}_3/\text{l}$  -ガスであった。この濃度は、オゾン発生機が本実験条件下で発生させうる最高濃度である。

処理時間は、各種有機物を顕著に変化させることを目的として、40分もしくは80分を採用した。処理時間中に所定の時間間隔でサンプリングを行ない分析に供した。分析に供した各サンプルは、サンプリング直後に、残留オゾンを放散させるため、空気ばっ気を行なった。ただしオレイン酸ソーダおよびクエン酸の場合は、分解生成物が放散する可能性も考えられたので、空気ばっ気を行なわなかった。

高分子のアルブミンとデンプンについては、ゲルクロマトグラフィーにより低分子化の過程を検討したが、用いたゲルクロマトグラフィーの条件はつぎのようであった。ゲルにはセファデックス G-15 を用いた。溶離液には、ゲルと溶質との相互作用を排除するため、イオン強度 0.025 の硫酸カリウムを用いた。硫酸カリウム溶液を選択したのは、分析上の妨害イオンを含まないことによる。

測定項目は、COD (cr) (Standard Methods に準拠：2/5 法) TOC (TOC Analyzer) および炭水化物 (アンスロン法) であった。COD (cr) は、オゾンによる対象物質の酸化レベルの変化を把握するために、TOC は有機物の除去が生じるかどうかを検討するために、それぞれ測定を行なった。また、炭水化物の測定は、炭水化物量の変化と、COD (cr)、TOC 変化との相関を検討するために行なった。

### 2-3-3 ゲルクロマトグラフィー<sup>18) 19)</sup>

本研究においては、セファデックスゲルによるゲルクロマトグラフィーを、分析手段の主要なもの1つとして用いている。そこで、セファデックスゲルによるゲルクロマトグラフィーに関して略述する。

セファデックスゲルによるクロマトグラフィーは、分子ふるいクロマトグラフィーとも呼ばれており、主として分子の大きさに基づき分離がなされる。原理は以下のようなものである。担体として用いられるセファデックスゲルは、3次元の網目構造を有するデキストランであり、この網目構造のゲル内に拡散できる程度によって、カラムの通過速度が異なる。大きな分子ほど、拡散しうる空間が小さくなり、通過速度は大きくなる。それゆえ、分子の大きいものから順にカラムを通過してくる。分離機構に関しては、いくつかのモデルが提案されているが、ここではこれらのモデルについてはふれずに、溶出挙動を記述するパラメータについて述べることにする。

カラムの全体積  $V_t$  は

$$V_t = V_o + V_i + V_g \quad (2-1)$$

ここに、 $V_o$ ; ゲル相互の間隙をみたす溶媒の体積 (Void Volume)

$V_i$ ; ゲル内部の溶媒の体積 (internal volume)

$V_g$ ; ゲル自体のしめる体積 (gel volume)

と表わせる。

ところで、試料を分離する際、ある特定の物質 A が溶出するに必要な体積  $V_e$  は、物質によって特定の値を有する分配係数  $K_d$  を用いると

$$V_e = V_o + K_d \cdot V_i \quad (2-2)$$

ここに、

$V_e$ ; A の溶出体積

$K_d$ ; A の分配係数

と表わせる。上述の  $V_e$  は、溶質の種類だけでなくカラムの大きさ、ゲルの種類にも依存する値であるが、 $V_e/V_o$  もしくは  $V_e/V_t$  なる値に変換すると、カラムの大きさに依存しなくなる。また、 $K_d$  は主として溶質の種類とサイズに依存する値である。

実用上からは、 $K_d$  のかわりに  $K_{av}$  なるパラメータ (次式で定義される) を用い、

$$V_e = V_o + K_{av} \cdot (V_t - V_o) \quad (2-3)$$

と表わす方法もある。しかしながらこの場合にはゲルの体積  $V_g$  を含めて考えており、不合理が残る。なお、 $K_{av}$  は A の  $K_d$  の値である。

$V_i, V_o$  を実測しておけば、 $K_d$  もしくは  $V_e$  のどちらか一方が既知ならば、他方は計算によりもとめることができるので、 $K_d$  を用いる場合も実用上の労は多くない。

$K_d$  の値と溶質のゲル内での挙動との関係は次のようである。

$K_d = 0$  溶質は全くゲル内に拡散できない。

$0 < K_d < 1$  溶質はある程度ゲル内に拡散できる。

$K_d = 1$  溶質は完全にゲル内に拡散できる。

$K_d > 1$  溶質はゲル粒子に吸着または他の理由により溶出が遅れる。

以上より明らかなように、サイズの大きな物質ほど、溶出が早くなり、 $K_d$  の値は小さくなる。

セファデックスゲルによる溶出位置と分子量との関係は、分子量  $M$  がストークス半径  $r$  の関数

$$M = ar^n \quad (2-4)$$

の形で表わせると仮定すれば、溶質の挙動を表わすいくつかのモデルにおいて、

$$Kd = a - b \log M \quad (2-5)$$

または

$$Ve = a' - b' \log M \quad (2-6)$$

となる。いくつかのゲルにおいては、球状タンパク質もしくはペプチドを用いて、前述の形の式が求められている。

セファデックスゲルは主として大きさの順に、そして、同族物質ならば、分子量の順に溶出分離するわけであるが、ゲルと溶質の相互作用も存在し、予期される溶出位置よりも早くなったり遅くなったりする場合も存在する。

溶出を遅らせる効果としては、ゲルへの溶質の吸着、Van der Waals 力、ゲル相内の荷電部分と溶質イオンとのクーロン力やイオン交換作用などがある。

溶出をはやめる効果は、ゲルが若干の-COOH を有するため脱イオン水を用いると弱陽イオン交換樹脂として働き、プラスイオンを吸着する一方で、マイナスイオンを排析することに基づく。この効果はイオン強度を 0.02 以上にすることにより防止できるとされている。また、ゲルと溶質との間の錯体形成や凝集によっても溶出が早くなる。

セファデックスゲルにおいて、吸着により溶出が遅くなるものとしては、無機イオンには、水酸基、ホウ酸イオン、有機物には芳香族、ヘテロ環化合物などがあり、特にベンゼンは溶出が遅れることが、言われている。

最後に、標準物質として用いた炭水化物、ペプチドがどのように溶出するかを図-9 に示す。同族の物質ならば前述の式(2-6)に従うこと、ならびに族が異なれば適合する式の係数が異なることがうかがえよう。

## 2-4 実験結果および考察

### 2-4-1 対象物質の特性と処理効果

表-2 に、本実験で処理特性を検討するためとりあげた各種有機物の特徴と、オゾン処理40分におけるCOD(cr)ならびにTOCの除去率を示す。まず、表-2の結果を中心に純物質全体のCOD(cr)除去率、TOC除去率を検討する。COD(cr)は、酸化の程度を表わすと考えられるので全体の傾向については、主にCOD(cr)によって検討を加える。COD(cr)については、ほとんどの物質において、比較的高く6~7割除去されており、中には8割以上の除去率のものもいくつか存在する。また比較的低いのは、多糖類のセルロースやデンプンであり、酢酸は変化しないようである。さらに処理時間の初期(0~5分)に注目すると(図10~13)上述の多糖類や鎖式飽和カルボン酸のクエン酸などは、この段階での除去率が、全体の除去率

の1割程度と低い、蛋白質やアミノ酸は、一部の例外を除いて3～5割の除去率が高い。

以上の結果は、前述のスクリーニングテスト（表-1）の結果と一致するが、各物質群のオゾンに対する反応性の高低は、とくに処理の初期（0～5分）にあらわれるようである。これらはオゾン濃度はきわめて高い（ $73\text{ mg}/\ell$ ）極端な場合の結果であることから、汚水のような複雑な成分系を比較的低濃度のオゾンで処理した場合は、ほとんど変化しないで残存する物質の存在することが十分予想される。

以上のデータだけから、オゾン処理において反応速度の大きい物質群を推定してみると、蛋白質やアミノ酸などの窒素化合物であり、反応速度の小さいのは多糖類や飽和の鎖式カルボン酸であると思われる。

以上、COD(cr)のデータより考察を加えてきたが、表-2に示すように、COD(cr)除去率とTOC除去率とは、必ずしも同じ傾向を示さない。一般にTOC除去率のほうが低く、無機化もしくは水中から除去される有機物量はCOD(cr)除去量よりも小さい。とりわけ、多糖類、アルギニンやアスパラギン酸などのアミノ酸、カゼインおよびオレイン酸ソーダでは、TOC除去はCOD(cr)除去率の $1/2 \sim 1/7$ となっている。他方、多糖類やクエン酸では両者の値はほとんど同じ値になっている。なお、パルミチン酸ソーダも両者の値がほぼ同じであるが、これは浮上分離の効果が大きいためであると考えられる。以上より、有機物の中には、酸化レベルの上昇が卓越する物質と除去が卓越する物質とが存在することがうかがわれる。

次に、各物質の処理性についての比較を行なう。図-10に各種炭水化物のオゾン処理の結果を示す。多糖類のセルロースとデンプンは高い残存率のまま、処理時間20分程度でほとんどCOD除去が停止している。他の炭水化物にも類似の傾向がみられる。多糖類では、処理時間20分程度で反応性のきわめて低い物質に変化したものと考えられる。

蛋白質のオゾン処理の結果を図-11に示す。蛋白質は、初期の除去速度が他の物質群に比して著しく高いのが特徴である。これには酸化・分解の効果だけでなく、浮上分離の効果や、発泡による分離効果も含まれている。非溶解性のウレアーゼやカゼインでは、浮上分離の効果が大きい。

蛋白質は一般に界面活性を有しており、発泡による分離効果も存在する。発泡によるCOD(cr)除去を図-14に示す。なお、ここでとりあげたアルブミンは、本実験で検討した4種の蛋白質の中では、最も著しい発泡性を示した。図-14からうかがえるように、初期のアルブミン濃度が $50\text{ mg}/\ell$ の場合、発泡により水中から除去されたCOD(cr)は、1分処理で $8\text{ mg}/\ell$ 程度、3分処理でも $6 \sim 7\text{ mg}/\ell$ の程度であり、発泡による除去の効果は大きなものではない。なお幾分ではあるが、発泡して分離された部分がオゾンによって分解されていることもうかがえ

る。アルブミンにおいては、酸化・分解反応が卓越するようである。

アミノ酸をオゾン処理した結果は図-12のようである。蛋白質同様に初期のCOD(cr)除去が顕著である。COD(cr)で比較する限り4種のアミノ酸の間に大きな相違は見いだせない。

カルボン酸のオゾン処理による変化は互いに大きく異なる。この様子を図-13, 17に示す。炭素-炭素2重結合を有するオレイン酸ソーダやフマル酸、ならびに芳香族の安息香酸はすみやかに酸化される。しかしながら、処理時間20分前後で、COD(cr)除去速度は大きく変化し、20分以降は極端に酸化速度が小さくなるようである。図-13における酢酸・クエン酸およびパルミチン酸ソーダは飽和化合物であるが、酢酸のみが変化せず、飽和であっても分岐状のクエン酸は酸化され、非溶解性のパルミチン酸ソーダも主として浮上分離効果により除去される。

オゾン処理により揮発性の物質が生成すれば、放散による除去も考えられる。また、不安定な化合物ならば酸素による酸化も想定される。

そこで、放散や酸素による酸化を、カルボン酸に関して検討した結果を図-15に示す。酢酸やクエン酸ではCOD(cr)に変化がないことから、放散も酸化も生じないようである。しかしながら、不飽和の高級脂肪酸塩であるオレイン酸ソーダではわずかながらCOD(cr)の減少がみられる。オレイン酸ソーダよりはるかに低分子の酢酸においても放散がみられないことにより放散による減少とは考えられない。オレイン酸ソーダも界面活性を有し、発泡するので、1つには発泡による分離が、また1つには不飽和であるので酸素による酸化が考えられる。しかしながら、図-16に示すように、オゾン処理のCOD(cr)除去効果と比較すると大きなものではない。

以上各物質群についてCOD(cr)除去過程をみてきたが、その共通の卓越した特徴は、ほんの2, 3の例を除いてCOD(cr)値でみる限り、あるレベルに処理限界のあることである。又速度論的には、各物質群ともに、速度過程は2段階に分けられ、第1段階である初期の速度定数は、きわめて大きく、逆に後半の処理段階の速度定数は、きわめて小さい。各物質群とも少なくともモデル的には  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$  ( $k_1 \gg k_2$ ) で表わしうる。そして、前述のようになるとくに  $k_1$  の大きい物質群は、蛋白質・アミノ酸であり、小さい物質群は、多糖類や鎖式カルボン酸などである。汚水のオゾン処理において、COD(cr)除去効果が処理の初期において卓越し、その後処理時間を増加してもあまり処理効果があがらないという事実は、以上の純物質の処理実験からも裏づけられた。

オゾン処理における浮上分離効果は、界面活性な成分の発泡により、固形性の成分が除去されることに基づく。だから、この効果には、界面活性な成分の濃度が大きな影響を与える。ところで、蛋白質や高級脂肪酸などが界面活性を有するということは、広範な汚水中に界面活性

な成分が存在することを意味し、浮遊物質濃度が高い汚水では、浮上分離効果を活用することが有効であろう。

浮上分離効果に影響をおよぼす操作因子としては、ガス流量とオゾン濃度が考えられる。前者は、気液の有効接触面積を左右し、後者は界面活性な成分の分解に関係する。これらの操作条件を最適に決めても、全体の除去率の改善には限界はある。しかしながら、高濃度の浮遊物質ならびに界面活性な成分を含む汚水では、浮上分離効果による除去率は大きな値となろう。

酢酸を除けば、各物質のCOD(cr)除去率は5割以上であるが、オゾン酸化に対してきわめて抵抗性の高い物質を生成しており、残存している物質が問題となる可能性がある。そこで、有機物の減少過程をTOCとCOD(cr)とを対比させて検討してみる。

TOCの残存率をCOD(cr)の残存率と比較すると、COD(cr)減少量の2つの構成部分、すなわち無機化もしくは水中から除去された部分と、酸化単位が上昇した部分とに関して、どちらの比率が卓越するかが明確となる。ここで酸化単位とは、例えば、 $\text{CH}_4$  をつぎつぎと酸化して得られる系列 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{HCOOH}$ 、 $\text{CO}_2$  のように酸化されたレベルがどの程度であるかを示すもので、オゾンのように化合物の不飽和部分に作用してこれを開裂する特性をもっている場合には特に重要な意味をもつものと思われる。

図-17～21に各種有機物の残存率を示すが、これからわかるように、TOCの除去も、1部の例外を除けば、初期のすみやかな除去とひきつづくゆるやかな除去との2段階に分けることができ、COD(cr)除去の過程とよく類似している。前述のように、多糖類では、COD(cr)除去率とTOC除去率とがほぼ等しく、酸化単位の上昇はあまり生じないようであるが、多糖類以外の炭水化物でも、処理の初期に限れば、同じ現象がみられ(図-19)、COD(cr)除去にしろTOC除去の割合は、単糖→二糖→三糖→多糖の順に大きくなることもうかがえる。

以上検討してきたように、オゾン処理では、多くの物質で処理の初期にTOCの除去が生じる。TOC除去の機構については、揮発性の成分を生じこれからが放散されるか、もしくは部分的な無機化が生じるかのいずれかであろうと考えられるが、この点に関しては今後の課題であろう。

#### 2-4-2 生成物に関する検討

ここでは、オゾン酸化生成物について、COD(cr)/TOCならびにゲルクロマトグラムを中心に検討する。

まず、COD(cr)/TOCは、炭素単位量あたりの化学的酸素要求量を表わし、酸化単位の目安となる。この比の値が小さければ小さいほど酸化単位が高いとみなしうる。たとえば、前述の $\text{CH}_4$ の系列について、COD(cr)は理論酸素要求量に等しいとにおいて、COD(cr)/TOC



(g/g) を求めると、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2\text{O}$ 、 $\text{HCOOH}$ 、 $\text{CO}_2$  の各々について、5、3、4、2、7、1、3、0 となる。

各物質群のオゾン処理による  $\text{COD}(\text{cr})/\text{TOC}$  (g/g) 変化を図-22～25に示す。ほとんどの物質の  $\text{COD}(\text{cr})/\text{TOC}$  は顕著に減少し、40分処理の時点では、1～2程度になる。この比の値がほとんど変化しないのは、多糖類のセルロース、デンプン、およびオゾンとの反応が認められなかった酢酸である。なお、 $\text{COD}(\text{cr})$ の値は、理論酸素要求量より幾分小さくなる場合が多いことに注意を要するが、1～2という  $\text{COD}(\text{cr})/\text{TOC}$ の値は、図-26に示す低分子の多価カルボン酸の理論酸素要求量/ $\text{TOC}$ とよい相関を示している。この事実と、すでに述べた  $\text{COD}(\text{cr})$ 、 $\text{TOC}$  の挙動、ならびに直鎖飽和のカルボン酸はオゾン酸化に抵抗性を示すこととをあわせて考えると、オゾン処理によって生成された物質は、全般に多価のカルボン酸と類似性を持つ物質であると推測される。

以上より、オゾン処理においては、処理の初期では、有機物は無機化もしくは揮発性成分の生成とその放散をとめないながら酸化・分解され、ひきつづく処理によりさらに酸素が付加されていき  $\text{COD}(\text{cr})/\text{TOC}$  が1～2になるまで酸化されると思われる。つぎに、いくつかの物質をとりあげ、酸化生成物についてより詳細に検討する。多糖類のデンプンと蛋白質のアルブミンとに関しては、ゲルクロマトグラフィーも用いて検討を加えた。

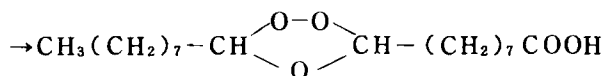
最初にデンプンについて考察する。デンプンのオゾン処理に伴うゲルクロマトグラムを図-27～29に示す。まず、処理前のゲルクロマトグラムについては、デンプンが常温では非溶解性のためゲルクロマトグラムを測定しえなかったが、10分オゾン処理では、(図-27)、フラクション24～35あたりに広範に分布を示し、低分子化が生じていると思われる。さらに20分オゾン処理(図-28)をみると、10分と比較してフラクション30前後のピークが増加し、デンプンそのものが、オゾン処理によってフラクション30前後に溶出する物質へと酸化・分解されている。この30前後に溶出する物質としては、炭水化物ではグルコースなどが考えられる。40分オゾン処理のゲルクロマトグラム(図-29)においてもこのピークは増加していることから、このピークを構成する物質はオゾンとの反応性がきわめて低い物質であると思われる。アンスロン法による炭水化物の定量結果からは(図-30)単糖、二糖、三糖などは、きわめてすみやかにオゾンによって酸化され、炭水化物として検出されなくなっているが、多糖類のデンプンやセルロースは比較的、炭水化物の形態で残存する傾向がある。しかしながら、40分処理の段階では、デンプンにおいても炭水化物としてはほとんど検出されなくなっている。これらのことから、フラクション30付近のピークは、炭水化物の形態ではないと推測される。

同じ高分子であるアルブミンのオゾン処理によるゲルクロマトグラム変化を、図-31～33に

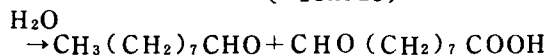
示す。オゾン処理前において高分子側に溶出したアルブミンのピーク（図-31）は、10分間のオゾン処理（図-32）で著しく減少し、フラクシオン20～40に幅広く分布するようになり、低分子化が生じていると言える。20分処理（図-33）を見ると、高分子側にあるアルブミンのピークは減少し、また、フラクシオン20～25付近にピークを形成していた物質も減少し、フラクシオン30付近のピークが増加している。これらのことから、アルブミンの低分子化は、少なくとも、フラクシオン20～25に溶出する物質を経て生じ、最終的にはフラクシオン30付近に溶出する物質にまで分解される過程であると言えよう。

蛋白質は、アミノ酸のカルボキシル基とアミノ基が縮合した、ペプチド結合（-CO-NH-）を有するが、このペプチド結合の炭素-窒素結合は、二重結合性を有すると言われており<sup>20)</sup> アルブミンの低分子化も、この炭素-窒素結合の開裂により生じると考えられる。デンプンとアルブミンの低分子化の過程を検討したが、同じ高分子ではあるが、異なるようである。

カルボン酸のCOD(cr)、TOCおよびCOD(cr)/TOCの変化を図-24・25に示したがオレイン酸ソーダは著しく酸化準位が上昇していた。ところで、オレイン酸のオゾンによる分解については、次のような説明がなされている。<sup>21)</sup> それによると、オレイン酸は、オゾン酸化によってオゾニドを形成し、さらに加水分解されてn-pelargonaldehydeとAzelaic semialdehydeに開裂する。この反応は、



(ozonide)



のようである。

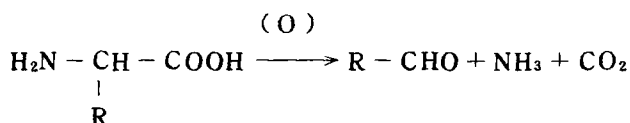
オレイン酸ソーダおよびオレイン酸ソーダが開裂して生成する2つのアルデヒドのCOD(cr)/TOCを、COD(cr)の代わりに理論酸素要求量を用いて試算すると、オレイン酸ソーダは3.7であり、他の2つのアルデヒドもほぼ同じ値となる。ところが、図-22に示す実験結果によると、40分処理で1強であり、生成されたアルデヒドはさらに酸化されていると考えられる。

なお、試みに、オレイン酸ソーダと、オレイン酸ソーダのオゾン処理水とを、ガスクロマトグラフィーにかけるとオレイン酸ソーダの場合は検出できなかったが、処理水の場合は1つだけピークが検出された。反応生成物の沸点がほぼ同じであると考えられることから、1つのピ

ークとして検出されたものと考えられる。

不飽和の脂肪酸の場合には、空気中の酸素との反応である自動酸化による分解により、アルデヒドやケントなどを生成すると言われている。<sup>21)</sup> オレイン酸ソーダは不飽和脂肪酸塩であるから、これらの反応も関係していると推測される。

アミノ酸は、アミノ基とカルボキシル基とを有しているが、アミノ基はオゾンとの反応性が高いことが知られている。(2-2参照)このアミノ基の酸化を中心に、アミノ酸は次のように分解されると言われている。<sup>22)</sup> 図-23に示すアミノ酸のCOD(cr)/TOC変化によると、各



アミノ酸のCOD(cr)/TOCは、40分処理の時点で1前後減少しており、ここで生成されたアルデヒドはさらに酸化されているものと考えられる。

#### 2-4-3 ま と め

純物質のオゾン処理に関して実験的に考察を加えてきた。主要な結論をまとめると次のようになる。

- (1) オゾン処理においてすみやかに酸化される物質は、蛋白質やアミノ酸などの窒素化合物であり、比較的ゆるやかに酸化されるのは多糖類や鎖式飽和のカルボン酸であると考えられる。
- (2) TOC除去率 / COD(cr)除去率の値は、物質によって大きく異なり、この比の値がごく小さい物質と1に近い物質とがあり、前者の例としては、グルコース、乳糖、アルギニン、アスパラギン酸、オレイン酸ソーダなどがあげられる。また、後者の例としては、セルロース、デンプン、クエン酸などをあげることができる。
- (3) 処理の初期には、COD(cr)除去速度のみならずTOC除去速度も大きい、ひきつづく処理により除去速度は急速に小さくなる。これらのことからすれば、オゾン処理は短時間処理が有効であろう。
- (4) 蛋白質、高級脂肪酸は、界面活性を有し、オゾン処理による浮上分離効果に不可欠な物質であるが、汚水中には広く存在している。なお、発泡することによるこれらの物質自身の除去量は大きなものではないと考えられる。
- (5) オゾン処理によりCOD(cr)/TOCは顕著に減少する。40分処理の時点では1~2程度になった。このことから、反応生成物としては低分子で多価のカルボン酸に類似した物質の可能性が高い。
- (6) デンプンとアルブミンの低分子化の過程がゲルクロマトグラムで明らかとなった。

### 第3節 最初沈殿池沈後水（沈殿下水）のオゾン処理

#### 3-1 概 説

オゾン処理は、第1章の第2節でも述べたようにヨーロッパとりわけフランスにおいては上水における殺菌を主目的として実用化されている。本邦においても、上水においては、活性炭処理とならぶ有効な脱臭法として位置づけられ、実用化がはかれようとしている。また、汚水処理においては、高度処理法の一つ、もしくは水処理システムの最終段階を受け持つ処理法と考えられており、比較的汚濁物濃度が希薄な系の処理法として実用化が検討されつつある。そのため2次処理水に比して格段に高濃度の汚濁物を含む下水をオゾン処理した結果の報告例はあまり見うけない。

しかしながら、下水のオゾン処理を行うことの適否を検討することや、処理特性を総合的に明らかにするために下水の場合をとりあげることは重要であろう。下水に対するオゾン処理の適用は、容易に沈降する固形物を多く含む流入下水に対してではなく、これらが沈殿除去された後の最初沈殿池沈後水（以後沈殿下水と呼ぶ）に対して想定されるので、本節では下水に対するオゾン処理の検討として沈殿下水の場合をとりあげる。

本節では、2次処理水では濃度が低いために十分に測定できない蛋白質、アミノ酸、炭水化物等の有機物群も沈殿下水では測定できるので、これらのオゾン処理による挙動に留意して検討を加える。

本節の構成は次のようになっている。まず、3-2においては、下水の水質特性ならびに下水のオゾン処理に関して文献的考察を行なう。一般に、オゾン処理は、処理対象水中の成分の特性に大きく影響されるので、水質特性を把握することは不可欠である。ここでは、ろ過操作ならびにゲルクロマトグラフィーによる分析報告を中心にサイズ組成の検討に重点を置いて述べる。なお、下水のオゾン処理に関しては、前述のごとくほとんど報告されていないので、ごく簡単に述べる。

3-3においては、沈殿下水のオゾン処理実験について述べる。本実験では、沈殿下水のオゾン処理を行った際に生じる質変換特性を、ゲルクロマトグラフィーを用いることにより、詳細に検討する。なお、質変換特性の検討とあわせて、試水である沈殿下水自体の水質についても、考察を加える。

最後に、3-4においては、純物質のオゾン処理と対比しながら、沈殿下水のオゾン処理において現われる質変換特性に関して検討を加える。

#### 3-2 下水とそのオゾン処理に関する文献的考察

ここでは、下水の水質特性と下水のオゾン処理とに関して文献的考察を行なう。最初に水質特性

について考察する。

衛生工学が対象とする系は、今とりあげている下水に限らず、非常に複雑で、なおかつ希薄な系である。そのため、物質の分析に際しても主要成分もしくは炭水化物、蛋白質といった同族ごとの分析にとどまらざるをえない、という限界はあるが、種々の研究者によって水質分析の報告がなされている。ここでは、最初に、下水の同族ごとの分析結果について文献的考察を行い、次いでろ過、遠心分離などを用いたサイズによる分析およびゲルクロマトグラフィーによる分析について考察を加える。下水は汚濁物濃度が2次処理水等と比較して格段に高濃度であるので、成分の分析は比較的詳細に行われており全有機物量に対する分析・測定された物質量の割合も比較的高い。

Walterら<sup>23)</sup>ならびにPainterら<sup>24)</sup>は英国のStevenageの処理場(人口6,000人の家庭下水のみが流入している)の流入下水を分析している。ここでは、外国の一例としてWalterらの分析結果を表一3に示す。ここにおいて溶解性物質とは、Candlefilterによるろ液中の成分であり、原水とろ液との分析値の差を浮遊性の物質の量とみなしている。

わが国においては、加藤ら<sup>25)</sup>ならびに田井<sup>26)</sup>が分析を行っている。ここでは、田井の結果を表一4に示す。なお、彼は、東洋ろ紙No.5Bにより、溶解性と浮遊性とを区別している。

表一3と表一4とを比較すれば、一目瞭然であるが、処理場によって下水の性状に大きな相違があることがうかがえよう。

Walterの分析値によれば、全有機性炭素の約 $\frac{1}{3}$ が高級脂肪酸、ならびにそのエステルで占められており、これらはすべて浮遊物質として存在している。ついで多いのが炭水化物であり、これは全有機物量の $\frac{1}{5}$ 弱で溶解性有機物の $\frac{1}{3}$ 程度である。蛋白質、有機酸(可溶性)は、それぞれ全有機物の $\frac{1}{10}$ 、 $\frac{1}{15}$ 程度であり、蛋白質では浮遊物質が、有機酸では溶解性がそれぞれ圧倒的な比率を占めている。以上、5種類の物質群により、全有機物の約7割が占められていることに留意する必要がある。

他方、田井の結果によれば、Walterらの結果に比して、蛋白質の比率が高い反面、脂肪の比率が極端に小さくなっている。有機酸の測定が行われていず、Walterらの値との比較は十分に行えないが、蛋白質、炭水化物、アミノ酸、脂質および測定されてはいないが、有機酸を含めるとこれらの物質群により流入下水中の有機物群の大半がしめられていると考えられる。なお、田井と、Walterらの数値の相違は日本と英国との食生活の相違を表わしているとも受けとれよう。

つぎに流入下水中の成分について、粒径の面から検討を加える。粒径の点からは、つぎのような類が行われている。<sup>27)</sup>

Settleable solids	> 100 $\mu$
Supracolloidal solids	1 ~ 100 $\mu$

Colloidal solids

$1\text{ m}\mu \sim 1\mu$

Soluble solids

$< 1\text{ m}\mu$

しかしながら、上のような粒径による分類を行っても分析値は分析法に依存することも関係して、<sup>28)</sup>分析法による定義もよく用いられている。下水試験方法では、浮遊物、沈殿性物質、溶解性物質の定義が分析法も含めてなされ、ここでは上述のような現状をふまえ、分類方法にも注意しながら粒径からみた組成について検討を加える。

<sup>29)</sup>Rickert らは、流入下水中の成分を静沈と遠心分離によって Settleable, Supracolloidal, Colloidal, soluble に分類し、それぞれが、全有機性炭素の 27%, 20%, 11%, 42%<sup>24)</sup>であったことを報告している。Painter<sup>24)</sup> らそれぞれ 30%, 19%, 13%, 38%<sup>30)</sup>であったことを、Hunter<sup>30)</sup> らは 30%, 19%, 10%, 41% となったことを報告している。3 者の分析値はきわめて良好に一致しており、Settleable, Supracolloidal, Colloidal, Soluble のそれぞれが 30%, 20%, 10%, 40% 程度であることがうかがえる。

<sup>31)</sup>寺島<sup>31)</sup> らは、ふるいとメンブランフィルターを用いて分類し、溶解性の成分は、平均 30% 程度で、残りのほとんどすべてが、 $0.45\mu \sim 100\mu$  のものでしめられており、とりわけ  $8\mu \sim 74\mu$  の物質が多量に存在することを報告している。 $8\mu \sim 74\mu$  の粒径は、Supracolloidal の領域に相当し、前 3 者の値に比して、2 倍以上の大きな値となっている。また、溶解性成分は小さい値となっている。分類方法に相違があり、前 3 者と寺島<sup>31)</sup> らの結果は十分に比較検討しえないが、いずれにしても、流入下水に占める粗大な成分の比率が大きいことがうかがえよう。

つぎにゲルクロマトグラムより、下水の成分に検討を加える。

<sup>32)</sup>Zuckermann<sup>32)</sup> らは、Sephadex G-15 を用いて流入下水中の  $0.45\mu$  以下の成分を分析し、分子量 1200 以上のピークと分子量 400 以下のピークの 2 つのピークを報告している。なお、ここにいう分子量とは、ゲルクロマトグラフィックな分子量であり、実際の分子量でないことに注意を要する。なお、以下も同様の意味で分子量という言葉を用いる。彼らは、 $0.45\mu$  以下の成分に占めるコロイド性物質の量が、25% 程度であることを報告し、他の研究者の結果も類似した値であることを報告している。

<sup>33)</sup>渡辺<sup>33)</sup> らは、Sephadex G-100, G-25, G-15 の 3 種のゲルを用いて流入下水を分析し、次のような結果を得ている。

非溶解性物質	60%
分子量 15 万以上	7%
分子量 2 ～ 3 万 ～ 5000	6%
分子量 2000 ～ 1000	5%

分子量 1000 以下

15%

なお、ここで非溶解性とは、 $0.45\mu$ 以上の成分をさす。非溶解性成分の比率が大きいこと、ならびに高分子成分はさほど多くはないとうかがえよう。丹保ら<sup>34)</sup>は、 $0.45\mu$ 以下の成分のみに着目し、Sephadex G-15により下水を分画し、図-34に示すような結果を得ている。なお、彼らは、溶離液には純水を用いており、イオン強度を調整した溶離液を用いている渡辺の結果と、そのままでは比較しえないことに注意を要する。図-34からすれば、分子量 1500 以上の成分は少量であり、1500 以下の成分が大半を占めることがうかがえよう。また、下水の T O C のピーク数は 4 個あり、このような下水のパターンは、一連の研究よりほぼ普遍的なものであると結論を下している。<sup>35)</sup>

また、丹保らは、生下水を生物処理した後、活性炭処理し、図-35、ならびに図-36のような結果を得ており、アミノ酸は第3のピークに、T O C は第2、第3のピークに、蛋白質は高分子側の第1、第2のピークに、糖類は第2のピークを中心に溶出することを報告している。

以上、流入下水の分析結果について述べてきた。流入下水の水質は、国によっても処理場によっても異なるようである。しかしながら、成分種では、蛋白質、炭水化物、アミノ酸、脂質、および有機酸によって有機物量の大半が占められているようである。わが国においては、蛋白質の比率が相対的に高いようである。粒径の点から下水の成分を検討すれば、Hunter, Painter, Richertらの結果はいずれもよく類似しており、Soluble は 40% 程度である。寺島らならびに渡辺の結果は  $0.45\mu$  以下の成分が 30~40% 程度である。分析法の相違があるが、いずれにしても溶解性の成分は小さな比率しか占めないことがうかがえよう。寺島らの結果によれば、非溶解性有機物のうちでは、*spracolloidal* の領域にあるものが大半を占めているようであるが、外国の分析例では必ずしもそうではなく、*settleable* が非溶解性有機物の 5割を占めている。しかしながら、外国の分析例でも *colloidal* の領域のものは少なく、結局、いずれの報告も *spracolloidal* 以上の粗大な成分が非溶解性成分の大半を占めていることを示している。

つぎにゲルクロマトグラムにより、溶解性の有機物 (*colloidal* も含む) について検討を加えると、高分子側の成分量は小さく、比較的低分子側に多くが分布しているようである。また、丹保らによれば、溶解性の有機物のゲルクロマトグラムは、処理場が異なっても同一のパターンをとるようである。これらのことからすれば、下水のオゾン処理においては、非溶解性成分の挙動ならびにゲルクロマトグラムで検出された各ピークの挙動を検討することが重要になろう。

最後に、下水のオゾン処理に関して文献考察を行なう。最初に述べたように、下水のオゾン処理に関する報告は 2,3 しか見うけない。

<sup>36)</sup>

合田らは、下水の東洋ろ紙 No. 5 C ろ液についてオゾン処理を行ない、図-37のような結果を得

ている。図一 37 から明らかなように、5～10分処理の間でCOD(cr)が増加する場合があることがわかる。このことについて、合田らは生下水中の成分には、COD(cr)に測定されにくい成分が存在し、オゾンではこれらをCOD(cr)に測定されやすい物質に変えるのではないかと推測している。また、40分処理の時点でもCOD(cr)は明らかな減少傾向を示し、下水中には2次処理水に比してオゾンによって酸化分解される物質が多いことを報告している。

36)

合田らは窒素化合物の挙動やpH変化についても検討している。窒素化合物については、アンモニア性窒素の硝酸化反応が生じ、この反応はpHが高い方がよく進むことを報告している(図一 38)。また、pHについては、初期pHの高低にかかわらず処理時間につれてpH 8前後に向かって変化することを報告している(図一 39)。

37)

殺菌効果については、Kinmanはあらかじめ所定の溶存オゾン溶液を調整し、50%濃度の家庭下水について殺菌実験を行った。その結果、下水2次処理水と同様に共存している有機物によって殺菌効果が大きく影響されることを報告している。

以上、文献考察を行ってきたが、下水の水質特性に関する検討は数多くなされており、水質特性の概要はかなり明らかにされてきている。しかしながら、下水のオゾン処理に関しては、ほとんど明らかにされておらず、未解明な部分が多い。そこで、下水の水質特性との関連に留意して、オゾン処理の質変換特性に関する実験的検討を行なった。それらについて、以下に述べる。

### 3-3 沈殿下水のオゾン処理実験

#### 3-3-1 実験目的

下水中では、文献考察で述べたように、非溶解性の成分が大半を占め、非溶解性の成分のうちではSpracollodal以上の粗大な成分が大半を占める。また、下水は、成分種の面では2次処理水と類似しているが、個々の成分種の濃度は比較的高い。

上述のような下水の水質特性を考慮して、非溶解性の成分ならびに個々の成分種のオゾン処理による変化を中心に、オゾン処理の処理特性を検討する。なお、処理特性を検討するに先立ち、試水の水質特性を文献考察の結果とも比較して明らかにする。

非溶解性の成分の浮上分離による除去ならびに酸化分解による溶解化の過程については、ろ過操作とゲルクロマトグラフィーを用いて検討した。また、個々の成分の変化については、蛋白質、炭水化物ならびにアミノ酸といった分類を用い、同族の物質群の総量を測定し検討した。なお、上述の検討の際には、沈殿下水全体の変化との関連に留意した。

#### 3-3-2 実験方法

京都市内の終末処理場における最初沈殿池沈後水を試水として用いた。



オゾン処理に用いた装置は前節と同様である(図-8参照)。処理条件は表-5のようであった。

分析項目の一覧を、表-6に示す。表-6に示す各測定項目は以下の理由により設定した。 $BOD_5$ 、 $COD(cr)$ ならびに $TOC$ はすべて有機物量を測定する指標であるが、次のような意味の違いを持たせた。 $TOC$ は $COD(cr)$ と異なり酸化準位の上昇による減少がないので、有機物の除去量を算定するために用いた。しかしながら、本実験で用いた $TOC$  Analyzerでは、固形物の $TOC$ の測定が困難であるので、溶解性の有機物の測定に用いた。 $COD(cr)$ は固形物に関しても容易に測定しうるので、有機物量の収支に用いた。また、 $COD(cr)$ を $TOC$ と組み合わせることにより、酸化準位を表わす指標としても用いた。 $BOD_5$ は生物化学的に分解可能な有機物量を表わすとし、 $COD(cr)$ に対する比、すなわち $BOD_5/COD(cr)$ により生物分解性を表わすとして用いた。

蛋白質、アミノ酸および炭水化物は、下水中の主要成分であるので測定を行なった。なお、ここで測定された各種有機物は、厳密には各試薬に陽性の物質と言うべきであるが、以下においては、代表名たとえばアミノ酸のように表現した。

吸光度は、汚水のゲルクロマトグラムの特徴把握に広く用いられており、ここでもゲルクロマトグラムの特徴把握に用いた。用いた波長は、有機物のみならず無機物にも感度がよいとされている $220\text{ m}\mu$ であった。

実験のフローチャートは図-40に示す。実験操作の各段階において、表-6に示す各項目について分析を行なった。

ゲルクロマトグラフィーには、セファデックスG-15(換算分子量1500以下を分画)を用いた。ゲルクロマトグラフィーの条件等については表-7に示す。溶離液には、ゲルと溶質との相互作用を排除するため0.025のイオン強度を有する硫酸カリウム溶液を用いた。

### 3-3-3 実験結果および考察 (38) (39)

東洋ろ紙No.5Aおよび $0.45\mu$ のメンブレンフィルターを用いたろ過操作による、有機物の濃度変化を表-8に示す。表-8より、ろ過操作により、 $COD(cr)$ 、蛋白質ならびに炭水化物の濃度が大きく減少することがうかがえよう。このことは、下水の水質の項で述べたように、これらの成分が主としてサイズの大きな領域に存在していることを示している。 $COD(cr)$ を用いて粗大な成分の割合を推定すると、今回の測定結果からは、全 $COD(cr)$ の8~9割が $0.45\mu$ 以上の成分となる。他方、文献考察によれば、国内のデータとして6~7割という数値があげられており、今回の場合は、それらの値と比較すると、粗大な成分の割合が幾分高いようである。なお、アミノ酸については、溶解性であるので、ろ過操作による変化はほとんど認められない。また、アミノ酸の測定に用いたニンヒドリン法では、アンモニアをも測定するので、アミノ酸濃

度が高くあらわれているようである。

上述のように、沈殿下水中の成分の大半は  $0.45\mu$  以上の粗大な成分であり、これらの粗大な成分が処理に際してどのような挙動を示すが、処理特性を考察する際に重要となる。以下においては粗大な成分の変化に留意して、処理特性を検討する。なお、粒径の大きな浮遊物質にもとずく測定における誤差をさけるため、以下の処理実験においては、東洋ろ紙 No. 5A によるろ液を用いた。

#### 1) オゾン処理による沈殿下水の変化

沈殿下水をオゾン処理した結果の 1 例を図-4-1 に示す。図-4-1 よりうかがえるように、COD (cr) は 5 分処理でもオゾン濃度が  $5.81 \sim 72.3 \text{ mg/l}$  の範囲にある場合において 4 ～ 6 割減少した。初期の COD (cr) の減少にはオゾン濃度はさほど関与していない。これは後に述べるフロスの<sup>\*</sup>としての水中からの除去量が低濃度の場合の方が大きいことに基づく。比較のために行った酸素ばっ気によっても、3 割強の COD (cr) の減少がみられ、このうちフロス形成による除去は 3 割程度であった。このことは、沈殿下水が酸素によっても容易に酸化される還元性の物質を多量に含むことを示している。酸素ばっ気との差が純粋なオゾン処理の効果をあらわすと考えられるが、これは 5 分処理では 1 ～ 2 割、40 分処理では 2 ～ 4 割であった。

つぎに、 $0.45\mu$  を基準にして有機物群を分割し、オゾン処理による挙動を検討する。

図-4-2 には、 $0.45\mu$  以上の COD (cr) 成分の変化を示す。オゾン濃度は発生オゾン濃度で  $5.81 \sim 72.3 \text{ mg/l}$  と 10 倍以上異なるにもかかわらず、 $0.45\mu$  以上の成分は、オゾン濃度に依存せず、5 分処理でも 8 割程度減少した。

このように、サイズの大きな成分が急速に減少するのは、(1)フロスを形成し水中から除去されることと、(2) $0.45\mu$  以下の成分に分解されることに基づいている。

$0.45\mu$  以上の成分がそれ以下の成分に分解される様子を図-4-3 に示す。オゾン処理の初期に  $0.45\mu$  以下の成分が増大する様子がうかがえよう。なお、酸素ばっ気の場合にも溶解化が生じていると考えられるが、 $0.45\mu$  以下の成分が顕著に増加することはない。このことからして、溶解化は物理的攪拌や酸素の酸化力では十分に生じるものではなく、オゾンの酸化力に起因して生じたと考えられる。

つぎに粗大な成分が大半を占めている沈殿下水においては重要な役割をはたす、浮上分離について述べる。表-9 に 80 分処理におけるフロス量を溶液濃度に換算した値と、初期濃度に

\* フロス：蛋白質などの界面活性な成分、鉄やマンガンなどの金属酸化物、ならびに粗大な成分によって構成されているといわれているが、粗大な成分が主要な成分と<sup>40)</sup>思われる。フロス形成による除去効果は、水質の影響が大きいと予想される。

対する百分率とを示す。フロス自体もオゾンによって分解され、フロスとして除去された全量は、表一9に示すよりも大きいものと推定されるが、浮上分離による水中からの除去が重要な意味をもつこと、ならびにフロス形成量は、酸素の場合には極端に小さな値であることから、オゾン酸化がフロス形成に重要な役割をになっていることがうかがえよう。また、フロスの組成にしめる蛋白質の比率が他の成分に比して大きいこともうかがえよう。前節でも述べたように蛋白質は界面活性を有しており、フロス形成における発泡性を決定する因子として大きな役割をはたしていると考えられる。

以上述べてきたことを総合すると、沈殿下水をオゾン処理した際には、沈殿下水全体のCOD (cr) は比較的低オゾン濃度(5mg/l程度)短時間処理(5分程度)でも大きく減少する。この理由としては、浮上分離による主としてサイズの大きな成分の水中からの除去と、容易に酸化される還元性物質に起因するCOD (cr) の除去とが大きいと考えられる。

また、0.45 $\mu$ を基準に、0.45 $\mu$ 以上の物質とそれ以下の物質とに大別して、それぞれの変化を対比して示すと、図一44のようになる。図一44にも示されるように、0.45 $\mu$ 以上の成分は、フロスとしての除去と0.45 $\mu$ 以下への分解とにより顕著に減少する。他方、0.45 $\mu$ 以下の成分のCOD (cr) 変化には、0.45 $\mu$ 以上の成分の分解によるCOD (cr) の増加と、0.45 $\mu$ 以下の成分自身の酸化による減少とが競合しており、処理の初期には0.45 $\mu$ 以上の成分の分解が卓越して一時的にCOD (cr) が増加するが、以後は0.45 $\mu$ 以下の成分の酸化が卓越して、ゆるやかに減少するようだ。

0.45 $\mu$ 以上の成分が大半をしめるので、0.45 $\mu$ 以上の成分の減少量に比して、0.45 $\mu$ 以下の成分の増減は小さく、結果的には、0.45 $\mu$ 以上の成分は顕著に減少するが、0.45 $\mu$ 以下の成分はさほど変化しないと言えよう。また、この結果、0.45 $\mu$ 以上の粗大な成分が卓越した系から、0.45 $\mu$ 以下の溶解性の成分が卓越した系への質変化が生じる。

つぎに、TOC、COD (cr) /TOC、BOD<sub>5</sub>ならびにBOD<sub>5</sub> /COD (cr) を用いて、オゾン処理により生成される物質について検討する。

TOCならびにCOD (cr) /TOCの変化を、それぞれ図一45～図一47および図一48に示す。

TOCの変化はCOD (cr) の変化と大差がない。オゾン酸化によってはTOCは減少しないと一部ではいわれているが、本実験により沈殿下水においても顕著にTOCが減少することが明らかになった。ガス側のオゾン濃度が1.38～7.23 mg/lにおいては初期の10～20分間にTOCは顕著に減少し、浮上分離による水中からの除去を考慮しても35～60%のTOCが除去された。以後160分処理の時点までゆるやかに減少し、プラトーになることは

なかった。しかし、除去率は  $\text{COD}(\text{cr})$  の場合よりも幾分小さい値である。

$\text{COD}(\text{cr})/\text{TOC}$  は、処理の初期 20～40 分までの初期の比の値 3 前後から 2.5～1 の値にまで減少する。 $\text{COD}(\text{cr})/\text{TOC}$  の値は、有機物の酸化準位を表わすものと考えられるが、オゾン処理においては、 $\text{TOC}$  が顕著に減少する過程と  $\text{COD}(\text{cr})/\text{TOC}$  が減少する過程とが重なっているところから、酸化の容易な物質が酸化される過程においては、部分的な無機化、もしくは、揮発性の成分の生成とこれらの放散とが生じているものと推測される。なお、40 分以上の処理において  $\text{COD}(\text{cr})/\text{TOC}$  の値が増大する場合もみうけられたが、オゾン酸化による不安定な過酸化物の生成とこれらがひきつづく処理の過程で分解している可能性も示している。

$\text{BOD}_5$  ならびに  $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  の変化を図-49、および図-50 に示す。後で述べる 2 次処理水の場合と異なり  $\text{BOD}_5$  は減少した。これは、沈殿下水が、3-2 でも述べたように、蛋白質や炭水化物等の生物分解性が大きく改善されることがなく、また他方でこれらの成分の除去や酸化が生じているためであろう。

0.45  $\mu$  以下の  $\text{BOD}_5$  の値は、 $\text{COD}(\text{cr})$  や  $\text{TOC}$  の場合と異なり、オゾン処理の初期に増加することではなく、同時にまた急激に減少することもなかった。0.45  $\mu$  以下の成分の  $\text{COD}(\text{cr})$  や  $\text{TOC}$  が増加していることにより、0.45  $\mu$  以下の成分量も、またこれらの成分の化学的酸素要求量も増加しているにもかかわらず、 $\text{BOD}_5$  は増加しなかった。

しかしながら、沈殿下水全体の  $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  の値は、40 分処理まで単調増加したことから、全体として生物分解性がそこなわれているわけではないと考えられる。なお  $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  の値が 1 を越えていることについては、オゾン処理を施した水とそうでない水とで活性汚泥処理の比較を行なうと、オゾン処理を行なった場合には硝化作用が早くから生じ硝化の割合が大きいことから、 $\text{BOD}_5$  測定の中に、硝化による酸素消費も測定していることによるものではないかと推測される。

## 2) 各種有機物のオゾン処理による変化

炭水化物、蛋白質およびアミノ酸が、全有機物中でしめる割合を検討するため、これらの成分量を  $\text{TOC}$  量に換算し、実測の全  $\text{TOC}$  量に対する比を求めた。結果を表-10 に示す。表-10 より、5 割前後がこれらの成分によってしめられていることがうかがえよう。なお、炭水化物量、蛋白質量およびアミノ酸量を  $\text{TOC}$  量に換算する際には、それぞれ 0.39 (グルコース基準)、0.30 (卵アルブミン基準)、0.27 (グリミン基準) を用いた。 $\text{TOC}$  換算の基準として、上記 3 物質を選択した根拠は、これら 3 物質がそれぞれ、各成分を測定する際の標準物質として検量線の作成に用いられていることである。

炭水化物、蛋白質ならびにアミノ酸のオゾン処理による変化を図－５１～図－５７に示す。

図－５１～図－５３に炭水化物の変化を、図－５４～図－５６に蛋白質の変化を示す。炭水化物と蛋白質はともにＴＯＣやＣＯＤ（cr）と同様の变化を示し、フロースとしての除去ならびに $0.45\mu$ 以下への溶解化が生じていると考えられる。これらの物質は、図－５１および図－５２から判断する限りにおいてはよく除去されているが、このことは必ずしも無機化されたことを意味するわけではなく、炭水化物ならびに蛋白質として測定できない物質に質変化した部分も相当含まれているものと考えられる。とりわけ、炭水化物の場合には、炭水化物だけをオゾン処理した結果（前掲図－１６と図－１７参照）によれば、ＴＯＣはさほど減少しないにもかかわらず炭水化物としては測定しえなくなることが顕著に生じる。複雑な混合系であるので、ＴＯＣの何割が除去されたかは明らかではないが、前述の純物質における処理結果から推定すると、減少した蛋白質量および炭水化物量のそれぞれ３～７割および３～６割がＴＯＣ除去量であろう。

他方、アミノ酸は、前掲の表－８からわかるように、 $0.45\mu$ 以下の成分が大半である。オゾン処理によるアミノ酸の変化を図－５７に示すが、オゾンによってさほど変化しなかった。アミノ酸のみをオゾン処理すると、ＣＯＤ（cr）が比較的すみやかに除去される（２節図－１７）ことから、アミノ酸が比較的ゆるやかに減少することには、蛋白質が分解される過程でアミノ酸として測定されうる物質が生成することが関係しているようだ。なお、アミノ酸の測定法として、ニンヒドリン法を用いたが、この方法ではアンモニアも測定されるので、アンモニアの影響については補正を行なった。

つぎに、アンモニア性窒素ならびに硝酸性窒素の変化を検討する。アンモニア性窒素の変化を図－５８に、硝酸性窒素の変化を図－５９に、それぞれ示す。アンモニア性窒素が減少し、硝酸性窒素が増加することがうかがえよう。酸素雰囲気ではアンモニア性窒素はほとんど変化しないことから、アンモニア性窒素の減少は放散によるものではなく、オゾン酸化に起因すると考えられる。アンモニアの変化は、ＣＯＤ（cr）やＴＯＣの変化と比較して（図－４１，４５参照）ゆるやかであると言えよう。

### 3) オゾン処理によるゲルクロマトグラムの変化

沈殿下水とそのオゾン処理水のゲルクロマトグラムを図－６０～図－６５に示す。処理に供した沈殿下水においては、 $0.45\mu$ 以下の成分量はＣＯＤ（cr）では全体の２割前後であったが、オゾン処理を行なうことにより、処理の初期に溶解化の効果により増加した。この影響が、オゾン処理５分のゲルクロマトグラムに顕著にあらわれている。１０分処理においては、２次処理水のオゾン処理と同様、低分子化の効果がうかがえる。８０分処理の時点において残存す

る物質群は、ビタミンB<sub>12</sub>が溶出する付近の物質群であり、この点も2次処理水のオゾン処理の結果と類似している。

ここに示す沈殿下水のゲルクロマトグラム（図—60）は、2次処理水の場合と比較すると、高分子側のピークが比較的小さくビタミンB<sub>12</sub>が溶出する付近のピークが大きいことが特徴である。同様のことが前述の丹保らの結果（図—34および図—35）からもうかがえる。

ピークの検出は、波長220mμにおける吸光度で行なった。その理由は、前述のようにこの波長での吸光度は、無機物および有機物のいずれに対しても良好な感度を示すことである。なお、220mμは無機物、250mμもしくは260mμは有機物のそれぞれに感度が良好であるとの意見もあるが、過去の多くの実験データにより、220mμにおける吸光度は有機物にも良好な感度を示すと判断している。今回の実験においても波長260mμにおける吸光度のピークは、220mμにおける吸光度のピークに包含されていたので、図—60～図—65には、220mμにおける吸光度の値だけを示した。

波長220mμでの吸光度による明確なピークは、図—60に示すゲルクロマトグラムでは7個検出された。これらのピークは、必ずしも一般的なものではないと考えられるが、溶出位置の早いほうから（高分子側から）A—1～A—7と呼び、5分間のオゾン処理によって新たに出現するピークをA—8と呼ぶことにする。A—8はA—1とA—2の間に出現したが、このピークはオゾン酸化生成物の寄与の大きいピークであると考えられる。ここでは、各ピークを構成する成分のオゾン処理による変化を明らかにすることにより、ゲルクロマトグラムの各フラクションに溶出する成分のオゾン処理に対する処理性を検討する。なお、図—37に示す丹保らの結果との対応性は、溶離液のイオン強度の相違により十分に検討することができないが、A—1、A—2、A—7などは、丹保らの結果にも対応するピークが見いだせる。また、A—3～A—6までは丹保らの結果では1つのピークとなっているようであり、T O Cのみで認められる最後のピークは、図—60では存在しないようである。

以下に、各ピークごとに経時的な変化と特徴について検討する。

#### ピーク A—1

このピークは、分子量1,500以上の高分子によって構成されており、吸光度、 $\text{UOD}(\text{cr})$ 、炭水化物、蛋白質の各指標でその存在が確認できる。このピークの吸光度は、 $\text{UOD}(\text{cr})$ 値の高さに比して低い値を示している。5分処理の時点では、0.45μ以上の成分の溶解化により周辺のフラクションの有機物量が増大し明確なピークを示さなくなるが、値自身は大きい。このとき蛋白質と吸光度は増加するが、 $\text{UOD}(\text{cr})$ はほとんど変化せず、炭水化物はわずかに減少する。このピークは10分処理でほとんど消失する。これは、オゾンにより

高分子が低分子化されたことによると考えられる。

#### ピーク A-2

このピークは吸光度では処理の全期間を通して 0.3～0.6 程度の大きな値をとるが、オゾン処理前には蛋白質と吸光度のみでピークが確認できる。5分処理の時点では  $\text{UOD}(\text{cr})$  にも明確なピークが出現する。このとき、吸光度も増大するが、蛋白質の影響も大きいものと思われる。このピークの  $\text{UOD}(\text{cr})$  は、以後ゆるやかに減少するが、80分処理の時点でも  $\text{UOD}(\text{cr})$  のピークが残存する。蛋白質は、 $\text{UOD}(\text{cr})$  よりもすみやかに分解され、80分処理では、検出されなくなる。吸光度は、20～40分処理まで増加した後、80分処理ではオゾン処理前と同程度まで減少した。

指標ごとに幾分挙動が異なるが、一度増加した後減少するようである。浮遊物質の溶解化や高分子の低分子化により増加した後、さらにこれらが分解されることにより減少するのであろう。

#### ピーク A-3

ビタミン  $\text{B}_{12}$  の溶出する付近のピークであり、 $\text{UOD}(\text{cr})$ 、アミノ酸、 $\text{BOD}_5$ 、吸光度でピークが確認できる。とくに  $\text{BOD}_5$  とアミノ酸とによって特徴づけることができる。このピークは、前述のように下水では最も有機物量が多いピークのようなのである。アミノ酸のピークは、このピークにのみ現われ、蛋白質が存在している40分処理までは増大しつづけ、それ以後減少する。このことより、蛋白質が分解される結果、アミノ酸として測定されるようになると思われる。本ピークは、後述する2次処理水の場合には、高分子の低分子化により増大するピークであるが、今回の場合には、さほど増加しなかった。しかしながら、高分子がほとんど消失する10分処理以降において顕著に  $\text{UOD}(\text{cr})$  も減少する。このことより、下水の場合でもこのピーク周辺には、高分子が低分子化されてやってくるであろうと予想される。このピークの  $\text{UOD}(\text{cr})$  は、最初にも述べたように、ゆるやかにしか減少せず、80分処理の時点でも残存する。

#### ピーク A-4

吸光度のみで、存在が確認されるピークであるが、80分間オゾン処理まで吸光度は増大しつづけ、最終的な吸光度の値は初期の約5倍にまで増加する。これはオゾンによる酸化生成物の影響であると考えられるが、他の指標によっては明確なピークの確認はできない。しかし、有機物は比較的多量に存在する。

#### ピーク A-5

オゾン処理前は吸光度のみでピークが認められるが、10分間のオゾン処理により吸光度

のピークは完全に消失する。他方、 $\text{UOD}(\text{cr})$ では、10分処理からピークが出現し、20分処理まで値が増加し、以後減少する。 $\text{UOD}(\text{cr})$ 値は、 $1.0 \text{ mg/l}$ を中心に $3\sim 4 \text{ mg/l}$ 増減するだけであり、大きくは変化しないが、オゾン処理による酸化生成物がこのピークにもやってくること、ならびにひきつづくオゾン処理によりこれらの酸化生成物がさらに分解されていくことがうかがえる。

#### ピーク A-6

このピークは、吸光度のみでピークを明確に認めることができ吸光度の値は、80分処理まで増大しつづける。オゾンによる酸化生成物の影響と考えられるが、他の指標の変化は明確ではない。

#### ピーク A-7

処理とともに吸光度のピークが増加する。硝酸イオンの最大吸光度域は、 $220 \text{ m}\mu$ 付近にあり、硝酸イオンの増加によるところが大きいと思われる。

#### ピーク A-8

A-1とA-2との間に、5分処理によって出現するピークであり、吸光度では存在が明確であるが、他の指標ではピークは明確ではない。粗大な成分が $0.45 \mu$ 以下に分解されることにより出現するピークであると推測される。

以上、沈殿下水のオゾン処理によって生じる現象を、ゲルクロマトグラムを中心に概観した。濃度が2次処理水に比して格段に高いことにより、2次処理水のオゾン処理では十分把握できない質的变化について、概略的ではあるが多くの知見を得た。とくに、各ピークの質的な構成とその変化、ならびに蛋白質の分解等の現象が、沈殿下水という複雑な成分系においても生じることが明らかとなった。

### 3-4 純物質のオゾン処理との比較検討

下水は、先にも述べたように、有機物濃度が比較的高いので、各種有機物の挙動の検討が容易である。そこで、オゾン処理によって生じる種々の処理効果とそれに関与する有機物の挙動との関連について、沈殿下水を例にして検討を加えた。なお、各種有機物のオゾン処理による挙動については、第2節で述べた実験結果を引用した。

汚水中の高分子は複雑な組成を有するものと考えられるが、この高分子は、すでに述べたように沈殿下水においても、また後に述べるように2次処理水においてもすみやかに低分子化する。この低分子化された有機物は、ゲルクロマトグラムでは、ビタミン $\text{B}_{12}$ が溶出するフラクションを中心に分布する。この現象を蛋白質や多糖類をオゾン処理した結果と比較検討する。



多糖類の一種であるデンプンや蛋白質の一種であるアルブミンにおいては、沈殿下水や2次処理水における高分子と同様に、低分子化されてビタミンB<sub>12</sub>が溶出する付近のフラクションに分布するようになる。このことからすれば、オゾン処理による汚水中の有機物の低分子化には、会合等によって形成された高分子が分解されるだけでなく、多糖類や蛋白質などの高分子物質の酸化分解反応も関与しているようである。

つぎに浮上分離効果について考察する。フロスを形成して汚水中の粗大な有機物が除去されるためには、界面活性な成分や、鉄やマンガンなどの金属塩が必要とされるといわれている。<sup>40)</sup>

ところで、界面活性な成分は、鉄やマンガンが自然水中にも含まれていることを考慮するならば、第一義的に重要であると考えられる。

第2節での結果によれば、天然の蛋白質や脂肪酸類は発泡性を有しており、浮上分離効果に大きな影響を与えるものと考えられる。これらの成分は汚水中に広く存在しているものであり、浮上分離効果の程度ならびにそれが有機物の除去に及ぼす効果には差異はあれ、浮上分離が生じる可能性はオゾン処理では、たえず存在するものであろう。

つづいて、各種有機物の挙動について検討を加える。まず、蛋白質についてであるが、沈殿下水の処理に伴うゲルクロマトグラム変化からは(図-60~図-65)、蛋白質は浮遊物質の溶解化によって、一度高分子側に溶出する量が増加し、ついで減少しつつ低分子側にピークの最大値が移行し、以後、処理とともにそのピークも減少する。この傾向は、アルブミンの処理においても(図-31~図-33)認めることができる。汚水中の複雑な組成を有する蛋白質においても、アルブミンと類似の挙動をすることは興味深い。

つぎに、アミノ酸であるが、純アミノ酸をオゾン処理した場合には(図-23)、すみやかに分解された。ところが沈殿下水のオゾン処理においては(図-60~図-65)、蛋白質の減少とともに増大し、蛋白質が検出されなくなった後、減少しはじめる。これは、蛋白質の分解により、アミノ酸として測定される物質が生成されているためであろう。

炭水化物の変化を検討すると、次のようであった。多糖類であるデンプンをオゾン処理すると(図-27~図-29)、ビタミンB<sub>12</sub>が溶出する付近のフラクションに酸化生成物が溶出するようになる。炭水化物はオゾン処理により、炭水化物としては測定されなくなるので、下水における炭水化物の変化を十分明らかにするには困難を伴うが、下水中の炭水化物のゲルクロマトグラムでは(図-60~図-65)、オゾン処理とともに炭水化物の分布が低分子側に広がる様子が認められよう。

以上、沈殿下水のオゾン処理について純物質の処理と対比して検討を加えてきたが、複雑な組成を有する下水においても、純物質をオゾン処理した場合と同様の変化が生じていると考えられる。

処理効果ごとに各種物質の処理性と関係づけてまとめると次のようになる。

- (1) 高分子の低分子化には、蛋白質や多糖類などの高分子の酸化分解も関与しているようである。
- (2) 沈殿下水では、粗大成分の比率が高いため大きな除去効果を有する浮上分離効果には、汚水中に広く存在している蛋白質や脂肪酸が関与していると考えられ、水質によって程度の差異はあれ、浮上分離効果はたえず存在するようである。
- (3) 沈殿下水中の蛋白質、炭水化物のオゾン処理による変化は、純物質のオゾン処理の場合と一致するようである。しかし、アミノ酸の場合は、蛋白質の酸化生成物がアミノ酸として測定されることにより、一度増加してから減少するようである。

## 第4節 2次処理水のオゾン処理<sup>41)42)</sup>

### 4-1 概 説

2次処理水のオゾン処理に関しては、汚水のオゾン処理研究において最も研究が活発になされている。

本節では、オゾン処理を高度処理の一種としてのみ把握するのではなく、2次処理水の塩素処理に代わる殺菌処理としての位置付けや活性炭処理の前処理としての位置付けも考慮して、オゾン処理の処理特性を検討する。

4-2においては、2次処理水のゲルクロマトグラフィーならびに化学分析の結果より、その水質特性について検討する。

4-3においては、2次処理水をオゾン処理することにより生ずる質変換特性から、オゾン処理の処理特性を検討する。

### 4-2 2次処理水の水質

#### 4-2-1 従来の研究

2次処理水の水質に関しては数多くの報告があるが、ここでは主としてサイズによる水質把握に関して検討を加える。

M. M. Zuckerman<sup>32)</sup>によると、活性汚泥処理によっては、supracolloidal (1~100  $\mu$ ) ならびに colloidal (1m $\mu$  ~ 1 $\mu$ )は完全に除去できるが、1m $\mu$ 以下の溶解性の有機物は不完全にしか除去できないとしている。さらに、セファデックスG-15を用いて検討を加え、この不完全にしか除去できない1m $\mu$ 以下の溶解性の有機物のうち、換算分子量400以下の有機物は選択的に除去されるが、1200以上の有機物は部分的にしか除去できないとしている。なお、換算分子量1200以上の溶解性有機物が部分的にしか除去できない理由として、微生物によ

て十分代謝されずに残存することと、活性汚泥より換算分子量1200以上の物質が遊離してくることをあげている。これらの結果からは、 $1\text{ m}\mu$ 以下の有機物のうち、換算分子量1200以上の物質に焦点があてられねばならないことがうかがえる。

<sup>43)</sup> 渡辺は、工場排水の混入の少ない家庭下水を活性汚泥処理した2次処理水について分析している。用いたゲルは、セファデックスG-100(分画範囲:換算分子量15万~5000)、G-25(分画範囲:換算分子量5000~1000)、G-15(分画範囲:換算分子量1500以下)の3種であった。2次処理水を孔径 $0.45\mu$ のメンブランフィルターでろ過した後、30倍に濃縮し、濃縮の際に生じる沈殿物を $0.45\mu$ のメンブランフィルターで除去し、分画に供している。なお、G-100によって分画する際には、高分子だけを集めるために、濃縮の前に透析を行なっている。

彼は、 $0.45\mu$ 以上の物質を非溶解性として分類し、次のような結果を得ている。なお、有機物濃度はCOD(cr)により測定している。

非溶解性	50%
分子量 15万以上	7%
" 2~3万 ~ 5000	10%
" 5000 ~ 1500	5%
" 1000近辺	10%
" 1000以下	12~15%

<sup>34)</sup> 丹保らは、沈殿下水の水質の考察においても述べたように、セファデックスG-15を用いて、下水系の水質分析を進めている。なお、彼らの求めたアミノ酸、タンパク質、糖類とは、複雑な多成分系である下水系の汚水を分析していることを考慮するならば、各試薬に陽性の物質といふべき物質である。たとえば、アミノ酸の定量法においては、アンモニアをも含めて定量していると考えられる。

彼らの結果によれば、生下水で4つ、2次処理水で3つのピークが存在する(図-35)。生物処理により顕著に減少するのは、第3のピークであり、生下水に比して、相対的に高分子の比重が高くなる様子がうかがえよう。

同時に各画群に対する化学組成についても検討を加えており、その結果を前掲の図-36に示した。各画群について、TODで検出されている有機物量を全量とすれば、アミノ酸、タンパク質類、糖類の合計は全量の半分にも満たず、未知の物質群が多量に存在する。とくに脂質の測定が検出限界が比較的高いために測定されていないことが、全量に対する同定されている割合を低くしている原因であると考えられる。このような制限をもつが、第3の画群におけるアミノ酸の

寄与の大きいこと、タンパク質は当然のことながら高分子側に溶出することなどがうかがえる。彼らは、非溶解性の成分に対する考慮をはらっていないので、測定された物質量の汚水中の全有機物中にしめる割合が明らかでない。

以上、2次処理水のサイズによる分析結果を検討してきたが、2次処理水の水質を構成する成分は、源からすれば家庭の雑廃水とし尿、工場廃水、地質の影響を受けた地下水や伏流水、人間の活動により路面等にはらまかれた汚濁物および、これらの汚濁物を生物処理することによる微生物からの老廃物などから構成されると考えられる。それゆえに、2次処理水を構成する成分の種類には同類性が存在すると考えられるのであるが、このことを明らかにするためには、地域的に異なる2次処理水の多くの分析が必要である。

次項においては、オゾン処理が化学特性に大きな影響を受けることに留意し、オゾン処理を行なう立場から2次処理水の特性を明らかにすることを試みる。

#### 4-2-2 実験結果と考察

今回測定を行ったT処理場の2次処理水のCOD(cr)とpHの変動を図-66に示す。図-66より、pH変動は大きくないが、COD(cr)については夜間の0時前後にピークが現われ、昼間の11時～15時に谷が現れることがわかる。最低値に対する最高値の比は、1.6程度であった。COD(cr)でこの程度の変動が生じれば処理水中の有機物の分布にその影響が現われるのではないかと考えられたが、表-11と図-67(2次処理水のゲルクロマトグラムの典型的パターン)のようになり、COD(cr)と吸光度という指標でみるかぎり、顕著な傾向の差を認めることはできなかった。

表-11より検討すると、東洋ろ紙No.5Aの目孔の大きさは平均 $3.8\mu$ といわれており、 $3.8\mu$ 以上の物質はCOD(cr)では20%以下で10%前後の場合が多いことがわかる。 $3.8\mu$ と $0.45\mu$ の間の物質は20～40%の場合が多く、濃縮に供した $0.45\mu$ メンブランフィルター通過の有機物は処理水中の全有機物の45～90%程度の量であった。濃縮倍率は20倍であったが、濃縮の際に気化や共沈等の現象により、 $0.45\mu$ 以下の有機物の0～3割が減少し、最終的にゲルクロマトグラフィーにより分画を行なった有機物量は、2次処理中の有機物量の約45～80%、 $0.45\mu$ 以下の有機物量の70～100%であった。

上記の結果はM. M. Zuckermanらが指摘したような、“ $100\mu\sim 1m\mu$ の物質はほとんど存在しない”ということではなく、 $0.45\mu$ 以上の有機物量は、2次処理水中の全有機物量の10～55%に達することを示している。しかし、 $3.8\mu$ 以上の有機物量は、2次処理水中の全有機物量の10%前後であり、数 $\mu$ 以上の有機物量は少ないことを示している。

つぎに、2次処理水の分画結果について検討を加える。なお、ゲルクロマトグラフィーの条件は

次のようであった。ゲルベットは $\phi 40 \times 830$ 、フラクションボリュームは15ml、溶離液はイオン強度0.02の硫酸カリウム溶液であった。

図-67よりわかるように、 $\text{COD}(\text{cr})$ については3つ、吸光度については小さなものも含めて5つのピークがそれぞれ現われた。吸光度のピークを、フラクションナンバーの小さいほうから、A-1～A-5と呼ぶことにすると、 $\text{COD}(\text{cr})$ のピークと吸光度のピークが一致したのはA-1とA-3であり、他のピークでは一致しなかった。

図-67の吸光度の各ピークについて、溶出位置、各波長での吸光度、 $\text{COD}(\text{cr})$ 値より、各ピークを構成する物質の換算分子量とその性質を推定すると次のようになる。

A-1：換算分子量5,000以上

A-2：換算分子量2,000付近

A-3：換算分子量1,200付近

A-4：換算分子量1,000以下で無機物の究与が大きい

A-5：ゲルとの何らかの相互作用により溶出がおくれる物質

なお、 $\text{COD}(\text{cr})$ のみで確認できるフラクションナンバー100付近のピークも溶出がおくれる物質である。

表-12に、1日を4区分した際の有機物の分布変化を示す。換算分子量5,000以上の有機物量は $\text{COD}(\text{cr})$ で17～28%、換算分子量5,000～1,000の有機物は43～51%、換算分子量1,000以下の物質は12～33%程度であった。溶出が遅れる物質が存在したが、これについては、上記の数値の中には含まれていない。この結果は渡辺らが得た結果における非溶解性有機物を除外した部分の数値とはあまりよい対応を示さない。

A-1、A-3、A-4、A-5の各ピークを構成する物質の性格を知るために、波長を195～350m $\mu$ と変化させて吸光度を測定したのが、図-68～71である。各ピークを構成する物質は各場合とも混合物と考えられ、また分画することによりpH変化が生じ、pH変化によって吸収曲線が変化するので、明確に断定しえないが、A-1では大きな $\text{COD}(\text{cr})$ 値にもかかわらず吸光度の値は小さい。A-3では220m $\mu$ 付近に小さなピークが存在し、A-4では220m $\mu$ 付近に2を越える吸光度のピークが存在するが、250m $\mu$ 以上では吸光度はごく小さな値となる。A-5では260～270m $\mu$ 付近に吸光度の極小値が表れる。以上、各ピークともそれを構成する物質が異なることが吸光度の差異により示された。

以上、T処理場の2次処理水について各ピークの性質も含めて検討を加えたが、つぎに、2次処理水が処理場ごとにどのように異なるかについて検討を加える。なお、この場合に用いたゲルクロマトグラフィーの条件については表-13に示す。

2次処理水は、処理場によってその組成を異にするようである。異なる3ヶ所の処理場における2次処理水のゲルクロマトグラムを図ー72～図ー74ならびに表ー14に示す。ここに示したデータにおいては、月変動や季節変動については十分考慮していないが、T処理場の2次処理水においては、各時間帯ごとのデータは、図ー72と類似のパターンを示しており、K処理場の2次処理水については、日平均値であった。図ー72～図ー74ならびに表ー14により以下のことがうかがえよう。

図ー72は、50万t/d程度の家庭下水を中心とする下水を受け入れている処理場における2次処理水である。換算分子量1500以上の有機物の比率が大きい。図ー73は、処理水量が1万t/d弱の団地廃水専用の処理プラントにおける2次処理水である。ピークの高さがほぼ同じである3つのCOD(cr)の山が認められる。低分子側の有機物の量が多くなっている。表ー14より、浮遊物質の割合が高いことがうかがえる。図ー74は分流式下水道の終末処理場における2次処理水である。低分子側の有機物群の比重が圧倒的に大きくなっていることがわかる。

図ー72～図ー74における蛋白質、炭水化物およびアミノ酸の分布について各物質ごとに検討すると、炭水化物は溶出位置としては比較的多く高分子側に分布し、蛋白質は広く分布している。またアミノ酸は特定のフラクションに溶出する傾向が認められる。これ前述の丹保らの結果と一致する。

以上のごとく、全体のCOD(cr)で見ると限りにおいては大きな差のない各2次処理水も、ゲルクロマトグラムや各種の物質の組成の点では、大きく異なることがうかがえる。

しかしながら、各2次処理水中に含まれる各種成分の濃度には相違が存在しても、含まれている各成分は、家庭廃水や活性汚泥等に起因すると考えられるので、含まれている成分の種類には類似性が存在すると推測される。このような視点から、有機物と無機物との双方に対して良好な感度を示す波長220nmにおける吸光度のピークでもって3種の2次処理水を検討すると、各ピークの対応性は良好である。なお、図ー74においては、用いたゲルベッドの体積が幾分小さいため、全体的に溶出位置が高分子側へずれていることに留意する必要がある。吸光度のピークの一致は、含まれている成分種の類似性を暗示するものであろう。

以上、2次処理水の水質について検討を加えてきたが、得られた結果を箇条書にすると次のようである。

まず、T処理場の2次処理水を分析した結果、以下のことが得られた。

- (1) 2次処理水においては、沈殿下水に比して、 $0.45\mu$ 以下の成分の比率が高く、2次処理水のCOD(cr)の45～90%が $0.45\mu$ 以下成分によってしめられていた。 $0.45\mu$ ～

3.8 $\mu$ の領域には20～40%存在することが多く、3.8 $\mu$ 以上になると10%程度であった。

- (2) 0.45 $\mu$ 以下の成分をゲルクロマトグラムで分析した結果、換算分子量5,000以上の成分はCOD(cr)で17～28%、5,000～10,000の成分は43～51%、10,000以下の成分は12～33%であった。

ついで、3カ所の処理場からの2次処理水を分析し、次の結果が得られた。

- (3) 処理場ごとに、2次処理水のゲルクロマトグラムならびに各種有機物の存在量は異なるようである。しかしながら、ゲルクロマトグラムにおける吸光度のピークの位置は良好に一致し、含まれている成分の種類が類似していることが推測される。

#### 4-3 2次処理水のオゾン処理実験

##### 4-3-1 従来の研究<sup>44)</sup>

2次処理水をオゾン処理する主要な目的は、次の3点に要約できると考えられる。すなわち、①有機物を酸化し、質変換を生じせしめるか、もしくは②除去すること、および③殺菌、ウィルスの不活性化を達成すること、であると言えよう。①は高度処理システムを構成する単位操作の1つとしての位置付けに、②は現行の2次処理水の水質を改善することを目的とした3次処理としての位置付けに、さらに③は現行の塩素処理に代わる汚水の殺菌法としての位置付けに、それぞれ相当するであろう。

しかしながら、これら3つの目的の相違は、処理の程度の違いを表わすものと考えたほうがよく、有機物の酸化・分解を目的とする場合のほうが、濃度、接触時間ともに多くを要し、この場合には殺菌も当然ながら達成される。現在の段階で、オゾン処理の当面する実用化の方向性を検討するならば、有機物の酸化・分解も一定程度期待した殺菌ならびにウィルスの不活性化の方法としての位置付けが有望であるが、これは②と③との中間的な目的を有するものと考えられる。

オゾン処理の殺菌、脱色、脱臭、有機物の酸化・分解等の諸効果は、オゾンの強力な酸化力に源があり、互いに競合し、いずれも同時に生じていると考えられるが、ここでは、上述の目的による分類に留意して、以下に従来の研究を整理する。なお、以下に述べる研究においては、水質の把握が不十分であり、結果の適用範囲が明確でないことに留意する必要がある。

Hewes<sup>45)</sup>はBryan 下水処理場の2次処理放流水を硫化第2鉄によって凝集沈殿し、ろ過した後 pH調整したものを7分間オゾン処理した。そして、pH 2の場合と pH 7.8の場合とのCOD(cr)除去を比較し、溶存オゾン濃度は前者の方が高かったにもかかわらず、前者の10～20%のCOD(cr)除去に対し、後者は50%程度であった。このことから、オゾンの酸化反

応はラジカル反応が卓越しているのではないかと推論を下しているが、その確証は得ていないようである。同様の pH の影響を合田<sup>46)</sup>らも得ておりそれを図-75 に示す。pH が高くなるにつれ、COD (cr) 除去率が高くなるようすがうかがえよう。オゾン処理の場合には、pH の効果が大<sup>3)</sup>きいことは、2 次処理水のみならず、シアシやフェノールにおいても確かめられているが、pH が高いほうが除去速度が大きい場合が多いようである。

Kirk<sup>47)</sup>らは、パイロットプラントによって下水を種々の方法で処理した後オゾン処理を行ない、次のような結果を得ている。まず、オゾン処理による pH の変化は処理前の pH が酸性側、アルカリ側のいずれの場合であっても、オゾン処理後の pH は中性側へ変化することを報告している。一例として、凝集沈殿処理等を施した生下水をオゾン処理した場合の pH 変化を図-76 に示す。中性からのずれが大きい場合ほど、中性に向かった pH の変化が大きい様子うかがえよう。また、濁度については、大きく減少することを報告しており、一例を図-77 に示す。

Gardiner<sup>48)</sup>らは、下水中の洗剤や有機塩素系の殺虫剤のオゾン処理を行ない、陰イオン性洗剤よりも非イオン性洗剤のほうがすみやかに除去されること、およびジェルドリン、γ-BHC、DDT、TDE 等の殺虫剤はそれらの濃度が 1.3 ~ 2.0 mg/l 程度の濃度の場合にはすみやかに除去されることを報告している。

以上、オゾン処理の有機物の酸化・分解に関する特性について文献的に検討したが、質変化については非常にデータが乏しい。

つぎに、オゾン処理における殺菌効果について述べることにする。詳細については、第4章において塩素処理と対比しながら実験的検討も含めて述べるので、ここでは一例をあげるにとどめる。

2 次処理水の殺菌については、上水の場合と比較するとデータは少ないが、オゾンの有効性が確められている。Nebel<sup>49)</sup>は、2 次処理水の殺菌について、15 mg/l のオゾン注入率で COD 29%、濁度 70%、BOD 15% の除去をともなって消毒がなされ、fecal coliform, total coliform, fecal streptococci はそれぞれ 103 個/100 ml, 500 個/100 ml, 9 個/100 ml まで減少したと報告している。ウィルスの不活性化については、F<sub>2</sub> bacteriophage が 5 分程度で完全に破壊され、これは bacteria に対するよりもすみやかであることを報告している。塩素処理においては、処理後の毒性が増すという報告がいくつかあるが、Nebel はオゾン処理により毒性が減少することを金魚を使って確めている。

2 次処理水のオゾン処理において期待される効果について文献的に考察を進めてきたが、その結果をまとめると次のようである。

(1) 2 次処理水のオゾン処理では pH の影響が大きく、pH が高いほうが COD (cr) 除去効率



が高く PH 7.8 では 7 分間の処理により 50% も除去できる場合があるようだ。

(2) 処理により PH は中性に向って変化するようだ。

(3) 濁度除去や殺虫剤の分解もすみやかに達成できるようである。

(4) 殺菌は 15 mg/l/1 分程度の注入率で十分達成でき、同時に COD (cr) や濁度の除去も達成できるようである。

以上のように、従来の研究においては、質変換の把握が乏しい。そこで、つぎに質変換を中心に検討した結果について述べる。

#### 4-3-2 実験目的と実験方法

前述のような (4-2 参照) 水質特性を有する 2 次処理水をオゾン処理した際にあらわれる質変換特性について、以下のような点から検討を加えた。(1) 2 次処理水全体としてどのような質変化が生じるか、(2) ろ過操作 (0.45  $\mu$ ) により、2 次処理水中の成分を 2 分すると、有機物のサイズによってオゾン処理の効果がどのように異なるか、(3) オゾン処理による 0.45  $\mu$  以下の成分の変化が、ゲルクロマトグラム上でどのように現われるか、(4) (3) で得られたゲルクロマトグラムにおいて各ピークを構成する物質が、オゾン処理によってどのように変化するか、(5) 以上の結果を総合し、2 次処理水をオゾン処理すると処理水中の有機物はどのような質的量的変化をするか、である。

実験方法は次のようであった。操作のフローチャートを図-78 に示す。0.45  $\mu$  以下の成分の分析のためにゲルクロマトグラフィーを用いたが、ゲルにはセファデックス G-25 (分画範囲: 換算分子量 5000 ~ 1000) を用いた。ゲルベッドは  $\phi 40 \times 830$  であった。フラクション ボリュウムは 15 ml で、流速は 1.85 ml/分であり、溶離液にはイオン強度 0.02 の硫酸カリウムを用いた。

測定項目は、BOD<sub>5</sub> (下水試験方法)、COD (cr) (Standard Methods の希サンプルに対する変法: 2/5 法)、PH (PH メータ)、吸光度 (分光光度計) ならびにオゾン濃度 (酸性法 ヨードメトリー) であった。なお、接触筒へ送入したオゾン濃度は、パイプ中で消失するオゾンが存在するので、発生オゾン濃度と送入オゾン濃度との関係をあらかじめ求めておき、発生オゾン濃度より算出した。

試料は、京都市公共下水道終末処理場からの 2 次処理水を 24 時間連続採水し、東洋ろ紙 No. 5A によりろ過を行なったのち、4 つの時間帯にコンボジットしたものであった。オゾン処理は、20  $\pm$  1  $^{\circ}$ C に保った上記試料を 800 ~ 1000 ml 用いて行なった。

#### 4-3-3 オゾン処理による 2 次処理水の質変化

(1) 2 次処理水全体の変化

2次処理水をオゾン処理すると、吸光度は図-79に示すように変化する。波長220～240 m $\mu$ の間で、処理に伴う吸光度変化は逆転し、240 m $\mu$ 以上では処理時間に応じて吸光度は減少するが、200～220 m $\mu$ の間では処理時間に応じて吸光度は増加する。そして吸光度のピークは処理時間が長くなるにつれて長波長側へ移行しているようである。オゾン処理時間が長くなるにつれてCOD(cr)は減少した。それにもかかわらず200～220 m $\mu$ の吸光度が増加したことから、この波長領域での吸光度の増加はオゾン処理により生じた酸化生成物、とりわけ220 m $\mu$ 付近に大きな吸光度を示す硝酸イオンの影響と考えられる。250 m $\mu$ 前後における吸光度の変化は、CODとの相関がよいことがいわれている。しかし、今回の実験においては定性的には傾向をよく表したが、COD(cr)と比例関係にはなかった。

PHについてはオゾン処理を行ってもほとんど変化せず、初期PH(8弱)がわずかに変化しただけであった。炭酸系物質等による緩衝作用によるものと思われる。

COD(cr)は大きく減少し、40分間処理を行うと約20%にまで減少した。とくに初期の5分間で40%近くのCOD(cr)が除去された。なお、COD(cr)の除去速度等の詳細については第3章にゆずる。

BOD<sub>5</sub>およびBOD<sub>5</sub>/COD(cr)の変化の一例を図-80に示す。BOD<sub>5</sub>は初期の5分間で顕著に増加し、以後減少する。しかしながら、BOD<sub>5</sub>/COD(cr)は単調に増加し、オゾン処理を行うと非BOD性物質からBOD性物質への移行が起こるものと考えられる。

## (2) 有機物の大小によるオゾン処理効果の差異

有機物を0.45 $\mu$ を基準にして大小に分割し、オゾン処理の効果をCOD(cr)で調べたのが図-81である。ここで、0.45 $\mu$ より大きな有機物とは、5 A濾紙を通過し0.45 $\mu$ メンブランフィルターを通過できなかったものをさす。図より、最初の5分間で両者を比較すると0.45 $\mu$ 以下の物質の除去は比較的悪く、0.45 $\mu$ 以上の物質の除去が良好であることがうかがえる。0.45 $\mu$ 以上の物質の挙動の詳細については、速度論的考察も含めて第3章において検討する。

## (3) 0.45 $\mu$ 以下の有機物のオゾン処理による変化

0.45 $\mu$ 以下の有機物のオゾン処理によるゲルクロマトグラムの変化の一例を図-82～86に示す。図-82と図-83より、COD(cr)については初期の5分間でピークA-1はほとんど消失し、換算分子量5,000以上の物質は、オゾンにより酸化・分解されやすい物質であることがわかる。ピークA-3は最初増加したのち減少するが40分間オゾン処理した時点においても残存し、比較的オゾンより分解が困難な物質だと考えられる。

ゲルクロマトグラムのオゾン処理による経時変化を図-87に示す。図より明らかなようにピークA-3は処理時間10分までは増加し以後減少する。

つぎに吸光度でみると、 $\text{COD}(\text{cr})$ との対応はあまりよくないが、同様の挙動を示す。ただし著しい特徴は、A-4のピークでは、 $\text{COD}(\text{cr})$ と $250\text{ m}\mu$ の吸光度が減少するにもかかわらず、 $220\text{ m}\mu$ の吸光度は単調増加することである。A-4は分子量 $1,000$ 以下の物質が溶出するフラクションに相当することから、硝酸イオンのような換算分子量 $1,000$ 以下で $220\text{ m}\mu$ 付近の波長に大きな吸光度を示す物質が生成したものと考えられる。

一方、 $\text{BOD}_5$ でみると図-88のようになる。この図よりわかるように、 $\text{BOD}_5$ についてはピークA-3(換算分子量 $1,200$ 付近)にだけ $\text{BOD}_5$ のピークが顕著に表れる。この場合も $\text{COD}(\text{cr})$ で示した図-87のピークA-3と同じような挙動を示す。なお、5前後の低い $\text{BOD}_5$ の値については、自家呼吸の比率が高くなるため、データの信頼性は低く、一応の目安を与えるものとみなす必要がある。A-3における $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$ の経時変化を表-15に示すが、単調増加する。

#### (4) 各ピーク構成物質のオゾン処理

A-1, A-3の各ピークを構成する物質を5分間オゾン処理した結果を図-89~92に示す。これらよりまずA-1(換算分子量 $5,000$ 以上)のピークを構成する物質はオゾン処理によりA-3(換算分子量 $1,200$ 付近)へ移行している。また、 $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$ 値は、ピークA-1の $0.1\sim 0.2$ からA-3の $0.5$ へ変化していることより、ピークA-1の構成物質は生物分解を受けやすい物質に変化したのではないかと推論される。

A-3を構成する物質のオゾン処理による挙動は、ピークでは増加し、分子量 $1,200$ 付近の物質だけが残存する傾向を示している。このピークでの $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$ の値は、処理前の $0.2\sim 0.3$ から処理後の $0.5$ 弱と変化し、この場合も $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$ は増加し、生物分解が容易になったのではないかと推論される。

以上のことから、図-87におけるA-3のピークが処理の初期に増加するのは、主として、ピークA-1を構成する物質がオゾンにより酸化された結果、A-3付近に溶出するような分子の大きさならびに形に変化したためと考えられる。また $\text{BOD}_5$ の経時変化(図-88)においても $\text{COD}(\text{cr})$ の場合と同様にA-3のピークが一度増加したのち減少するが、有機物が酸化・分解される過程で $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$ 比が増加してA-3のピークへ移行した後、さらなるオゾン処理により酸化・分解されることによるものと考えられる。

A-1, A-3, A-5の各ピークを構成している物質のオゾン処理前後での吸光度変化を、図-93~95に示す。各場合とも $220\sim 230\text{ m}\mu$ より長波長側では吸光度が減少する。短波長側ではA-1とA-3(図-93, 94)では処理前後の吸光にほとんど差がないのに比し、A-5(図-95)では処理後の吸光度が大きく増加する。分画しないでオゾン処理し

た場合(図-79)に吸光度が短波長側で増加する現象には、A-5の構成物質をオゾン処理した結果生じる物質の寄与が大きいものと考えられる。

オゾン処理前後における pH は、A-1、A-3 および A-5 の各場合について、 $6.00 \rightarrow 4.62$ ,  $7.73 \rightarrow 7.60$ ,  $6.58 \rightarrow 6.34$  と変化した。各ピークの pH が異なるとともに、オゾン処理による変化の仕方に差異があることに注意を要する。2次処理水全体の pH は 8 弱で、かつオゾン処理してもほとんど変化しないが、一方、各ピークごとにオゾン処理を行うと pH は一様に下がり、大きく変化する場合も存在することから、オゾン処理により酸性の物質が生成されていることと、2次処理水が大きな緩衝作用を有していることが副次的にわかる。

混合物をオゾン処理する場合で、処理対象水中にオゾンと反応しやすい物質としにくい物質とが共存するときには反応しにくい物質が最も速く処理される混合比が存在する現象があり、<sup>50)</sup> また、2次処理水をオゾン処理する場合には低 pH 領域では COD (cr) 除去率が低下するという<sup>46)</sup>こともいわれており、分画してオゾン処理を行った場合と分画しないでオゾン処理した場合とでは pH 変化に差があったことから、単純に各ピークごとの結果を総合すれば全体の結果になるというわけではない。しかし、これらは主に速度論的なものであると考えられ、速度論的な一致の悪さはこれらによるものと考えられる。

#### (5) オゾン処理による 2 次処理水の変化

(1)~(4)を総合すると以下のようなことがいえると考えられる。

- ① 2次処理水中の  $0.45 \mu$  以上の有機物は 10 分程度のオゾン処理により大半が消失し、 $0.45 \mu$  以下の有機物が大部分をしめるようになる。今回の実験においてはゲルクロマトグラフィーの都合上  $0.45 \mu$  のミリポアフィルタを用いたので、有機物を大きさで区分する一つの区切りが  $0.45 \mu$  になったが、これは実験上での便宜的なものである。分画を行なった  $0.45 \mu$  以下の有機物のみ着目すると、換算分子量  $5,000$  以上の有機物は 5 分程度のオゾン処理により消失し、換算分子量  $1,200$  付近の有機物に移行する。その結果、換算分子量  $1,200$  付近の有機物量はオゾン処理の初期の段階で増加する。10 分以後はこれも減少しだす。以上のような過程を経て処理水中の有機物は高分子から低分子へ移行する。
- ② 40 分間処理を行うと COD (cr) は初期値の 20 % 程度まで減少した。とくに初期 5 分間で 40 % 程度減少した。分画した有機物に着目すると、40 分間処理を行った時点では分子量  $1,200$  付近の有機物のみが残存し、この付近の分子量をもつ有機物はオゾンと反応しにくいことがわかる。一方、高分子の有機物は、オゾン処理の初期の段階で分解され反応性がよいと考えられる。また、40 分間処理を行った段階での COD (cr) 残存量には、換算分子量  $1,200$  付近の有機物の寄与が大きいものと考えられる。

- ③ オゾン処理により  $\text{COD}(\text{cr})$  は単調減少するにもかかわらず、 $\text{BOD}_5$  は最初の 5 分間で顕著に増加し以後減少した。この  $\text{BOD}_5$  の増加は、高分子の低分子化や各ピーク構成物質の分解過程と密接にむすびついており、分子量 1,200 付近の有機物の  $\text{BOD}_5$  の増加という現象と対応していると考えられる。

一方、 $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  は単調に増加したが、これはピーク構成物質がオゾンにより酸化される場合に、 $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  が増加しながら分布変化が生ずるという現象によるところが大きいと考えられる。

- ④ オゾン処理することにより酸性の物質も生じているが、処理水全体の pH はほとんど変化しない。これには緩衝作用が寄与しているものと思われる。
- ⑤ 吸光度変化は、220～240 nm で変化の仕方が逆転し、短波長側では増加し、長波長側では減少する。長波長側における吸光度の減少はオゾンの脱色作用を示すものである。短波長側における増加には硝酸イオンの生成が考えられるが、ピーク A-5 (溶出が遅れる物質) の分解生成物の寄与が大きいようである。

## 第5節 し尿およびし尿処理脱離液のオゾン処理<sup>51)</sup>

2 次処理水や沈殿下水と比較して、格段に有機物濃度が高いし尿やし尿処理脱離液では、浮上分離効果の活用による有機物除去も想定されるが、特定の有機物が有する臭気や色の除去を中心とした酸化反応の活用が重要であろう。

気相での脱臭作用については、その有効性がよく知られており、実用化されている。<sup>52)</sup> 一方液相での酸化作用については、「オゾン処理-活性汚泥処理」といったし尿処理方式が開発されたことがあるが、現在し尿処理の中心をなすに至っていない。最近に至って、し尿を 2 次処理した後でオゾン処理を脱色・脱臭等を目的として用いる研究もいくつか見られるが、いまだ研究が始まった段階であるといえよう。<sup>53)54)</sup>

ここでは、文献考察を中心に、し尿およびし尿処理脱離液のオゾン処理の効果に関し検討を加える。

### 5-1 し尿の成分

本多は、<sup>55)</sup> し尿ならびにし尿消化処理脱離液の化学組成を表-17 のような値であると報告している。表よりうかがえるように、原し尿においては、有機酸の比率が高いことがうかがえよう。

同様に、<sup>56)</sup> 遠藤は次のように報告している。し尿の  $\text{BOD}$  は、9000—15000 PPM の範囲にあり、このうち可溶性成分の  $\text{BOD}$  は 40～50 % であり、揮発酸に由来する  $\text{BOD}$  は可溶性成分の  $\text{BOD}$  の 66 % 程度である。

ところで、この揮発酸についてであるが、遠藤は揮発酸のペーパークロマトグラフィーの結果よ

り、し尿中の揮発酸の主成分は酢酸で、他にプロピオン酸、酪酸および吉草酸を含むとしている。これらはすべてオゾンとの反応が困難である飽和脂肪酸であることに注意を要する。

以上より、し尿では、オゾンとの反応性がきわめて悪い飽和脂肪酸、とりわけ酢酸の比率が高く、オゾンによる酸化処理によっては、十分に有機物の分解が達成しえないことがうかがえよう。

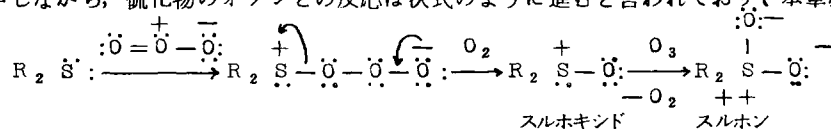
つぎに表-16において、し尿と消化処理脱離液とを比較すると次のようなことが明らかであろう。CODに対する有機酸の比は、脱離液のほうが小さな値となっている。この点について、本多は次のように述べている。消化処理によって脂肪酸は大きく減少するが、とりわけ酢酸がすみやかに分解し、脱離液にはプロピオン酸、酪酸が多くなる。ところで、このことは脱離液には、一般的にオゾンによって分解が困難な飽和脂肪酸の全体に占める比率が少なくなっていることを意味し、オゾンによる酸化が容易な性状に質変化すると考えられる。しかしながら、オゾンとの反応性が良好であると考えられる有機性窒素化合物（蛋白質、尿素、アミノ酸等）は、消化処理での除去率が高いことからして、脱離液のオゾン処理においても有機物の除去率はさほど高くなく、と予想される。オゾンとの反応性を考慮するならば、オゾンとの反応性が高い物質群が原因物質となっている、臭気ならびに着色を除去することを目的としてオゾンを使用することが適していると推測される。

つぎに、オゾン処理の大きな効果である脱臭効果について述べる。し尿臭を構成している物質の一例を表-17に示す。ところで、オゾンとの反応性が高い物質としては、 $-SH$ （メルカプト基）、 $=NH$ （イミノ基）、 $=S$ （チオキソ基）、 $=NH_2$ （アミノ基）、 $-CHO$ （アルデヒド基）等々の基を有するものや、フェノール類、インドール類、アルデヒド類、アルコール類、硫化物、アンモニア等々の物質があげられており（本章第2節参照）表-17のうち、脂肪酸類を除いたほとんどが、オゾンとの反応性が良好な物質であることがうかがえよう。このことからしても、悪臭の除去にオゾンが効果的であることがうなずける。

ところで、表-17の悪臭成分のうち、とりわけ硫化水素は、ごく微量でも不快感を与え、処理施設の金属やコンクリートを腐食するなど、とくに注目し値する物質である。この臭気を除去することは悪臭の大半を除去したのと同じ意味を持つとさえ言われており、杉浦<sup>58)</sup>によれば、散水ろ床からの臭気にオゾン化空気を混合したところ硫黄を検出し、硫化臭の脱臭は次式によるものと考えている。



しかしながら、硫化物のオゾンとの反応は次式のように進むと言われており（本章第2節参照）



杉浦が言うような簡単な経路ではないようである。脱臭に必要なオゾン量は化学量論的な必要量よりかはるかに少ない量で達成されることが報告されており、<sup>59)</sup>より複雑な反応やマスキングが生じている可能性も無視できないようである。

以上、脱臭効果について検討を加えてきたが、し尿ならびに脱離液が、比較的オゾンに対して抵抗性が高い物質によって構成されているのに比し、臭気成分はオゾンにより分解されやすいことから、脱臭効果はCOD(cr)除去効果に卓越していると考えられる。

つぎに、<sup>51)</sup>宗宮、山田らと共同して行なった実験結果を引用し、オゾン処理の効果について検討を加える。

## 5-2 実験方法

実験は、生し尿と消化槽脱離液とを対象とし、オゾン処理特性の把握を試みた。なお、実験に供した試料は現場採水したものを3分、3000回転の遠心沈殿分離せしめ、その上澄液についてオゾン処理を試みた。固形物を含有したままの状態では、オゾン消費が著しすぎ、有機物の酸化反応や脱色を十分検討することができなかったためである。

実験装置は前々節と同様である。オゾン濃度および注入量は各実験毎に一樣になるよう設定した。有機物質濃度が非常に高いので、できるかぎり、高濃度のオゾンを供給するため、純酸素を利用し、最大電圧100 Volt、通気量2 l/minで操作し、発生オゾン濃度は70~80 (mg/l)であった。なお、接触反応槽に内容1 lの試料を入れ、接触水深を約50 cmとした。

## 5-3 実験結果と考察

### 5-3-1 COD(cr), ならびにBODの変化

オゾン処理によるBOD<sub>5</sub>除去率およびCOD(cr)除去率を図示すると、それぞれ図-96、図-97のようである。BOD<sub>5</sub>除去率、COD(cr)除去率はともに接触時間の増加につれて増加するが、それぞれ高々40%でいどにしかすぎない。図-97のBOD<sub>5</sub>除去率からは接触時間を20分以上としてもほとんど除去率は上昇しないことが知られ、また図-100のCOD(cr)除去率についても大略同様な傾向にある。し尿、脱離液ともに比較的BOD<sub>5</sub>の方が除去されやすい傾向がみられるが、COD(cr)についてはとくにし尿の除去率が低く高々10%程度にしか至っていない。これは、し尿、脱離液ともに、脂肪酸の比率が高いことからうなずける。とりわけ、し尿においては、脂肪酸の比率が高いことを反映して、10%程度というごく低いCOD(cr)除去率でプラトーに達したものと考えられる。脱離液のほうがCOD(cr)除去率が高くなっていることには、消化による有機酸、とりわけ脂肪酸の減少が大きく寄与していると推測され

る。

$\text{BOD}_5 / \text{COD}(\text{cr})$  の変化について図—98に示すが、さして変化しないことがうかがえる。

以上のように、し尿ならびに消化脱離液のオゾン処理においては有機物はさほど変化しないが、脱離液のほうが、 $\text{COD}(\text{cr})$  除去は幾分大きく、10分処理で20%程度達成でき、このとき  $\text{COD}(\text{cr})$  除去量の2～4倍の量のオゾン量が必要であった。

#### 5—3—2 脱色効果

し尿もしくは脱離液の茶褐色に着色した成分としてウロビリソ ( $\text{C}_{38}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4$ ) が知られており、これはイミノ基を有し、このような基を有するものは一般的に生物分解性が悪いと考えられている<sup>60)</sup>。実際この茶褐色は活性汚泥処理等の生物処理によっても脱色が困難であり、<sup>61)</sup> 処理水の外観を著しく悪いものとしている。ところで、イミノ基を有する物質はオゾンとの反応性が良好である。そこでこの着色を除くため、オゾン処理をほどこし、処理時間による変化を吸光度で測定した一例が図—99である。この図は可視域限界である350mμで測定したものであり、原水の吸光度を1として図示したものである。処理時間の経過とともに吸光度は低下し脱色されていく様子が知られるが、初期吸光度の50%になるに要する時間をみると、し尿で20分以上の接触が必要であるのに対し、脱離液では10分以下であることを示している。脱色効果でも脱離液の方が有効であることがうかがわれる。なお、オゾン処理により茶褐色の着色はうすい乳白色に変色し、し尿臭はほとんどなくなっていた。

## 第6節 要 約

本章では、汚水中に含まれていると考えられる各種有機物ならびに4種の汚水をオゾン処理することにより、オゾン処理の処理特性を汚水中の成分との関連で検討を加えた。

第2節では、汚水中に含まれると考えられる各種有機物とオゾンとの反応について、文献的ならびに実験的に検討を加えた。

文献的考察より、以下の事項が明らかとなった。オゾンによって酸化される有機物としては、オレフィン系ならびにアセチレン系化合物：芳香族単環ならびに縮合環化合物：炭素—窒素二重結合を有する化合物：飽和炭化水素：アルコール、エーテル、アルデヒドなどの酸素を含む化合物：アミン等のような求核分子：炭素—金属結合を有する化合物、などがあげられる。これらの中で、反応性が高いのは、オレフィン系化合物、アセチレン系化合物、芳香族化合物、ピリジン環以外の炭素—窒素二重結合を有する化合物である。他方、反応性が低いものとしては、飽和炭化水素があげられる。オゾン酸化生成物は、反応経路が複雑なことから、複雑な組成を有するが、多くはもとの化合物の開裂



によって生成されるカルボニル化合物のようである。

実験的検討においては、炭水化物、蛋白質、アミノ酸、カルボン酸ならびに芳香族化合物をとりあげた。これらの物質の中ですみやかに酸化されるのは、蛋白質とアミノ酸とであり、ゆるやかにしか酸化されないのは炭水化物や直鎖式飽和のカルボン酸であった。一般的に  $\text{COD}(\text{cr})$  除去速度と  $\text{TOC}$  除去速度とは共に処理の初期に大きい、ひきつづく処理により速度は急速に低下し、オゾン処理は短時間処理に適するようである。 $\text{TOC}$  除去率と  $\text{COD}(\text{cr})$  除去率を比較すると、一般に  $\text{COD}(\text{cr})$  除去率のほうが高い値を示すようであるが、両者の比は物質によって大きく異なり、両者の値がほぼ同じ物質から、 $\text{TOC}$  除去率が  $\text{COD}(\text{cr})$  除去率に比してごく小さな物質までであるようだ。蛋白質や高級脂肪酸は発泡性を有し、これら自身の発泡による除去量は小さいが、浮上分離効果には大きな影響を与えるようだ。また、デンプンやアルブミンは低分子化し、低分子化の効果には、これらの物質も関与しているようだ。酸化生成物については、40分処理で  $\text{COD}(\text{cr})/\text{TOC}$  が1~2程度になり、低分子多価のカルボン酸類似の化合物である可能性が高い。

第3節では沈殿下水のオゾン処理について実験的に検討を加えた。沈殿下水では、 $0.45\mu$  以上の粗大な成分が大半をしめていることに起因して、粗大な成分の変化が、顕著な処理効果である。粗大な成分は、一方で  $0.45\mu$  以下に分解され、また他方では、浮上分離効果によりフロスとして除去される。この結果、当初大半をしめていた  $0.45\mu$  以上の成分は、5分程度の処理によってもほとんど消失し、 $0.45\mu$  以下の成分が卓越するようになり、同時に  $\text{COD}(\text{cr})$  も4~6割減少するようだ。 $\text{COD}(\text{cr})$  と  $\text{TOC}$  はほぼ同じ程度の除去率であり、共に大きく減少する。 $\text{BOD}_5$  はゆるやかに減少するが、 $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  の比の値は増加するようである。また、 $\text{COD}(\text{cr})/\text{TOC}$  の値は、処理前の3前後から、処理時間20~40分で1~2.5にまで減少するようだ。蛋白質、アミノ酸ならびに炭水化物の変化、およびゲルクロマトグラム変化についても検討し、純物質の処理にともなう質変化と対比し考察した。

第4節では、2次処理水のオゾン処理について考察を加えた。文献考察ならびに実験的考察により、2次処理水は沈殿下水に比して  $0.45\mu$  以下の成分の比率が高い汚水であると言える。このような2次処理水をオゾン処理すると、 $0.45\mu$  以上の成分の  $0.45\mu$  以下への分解も生じるが、 $0.45\mu$  以下の成分のうちの高分子物質の低分子化が顕著に生じ、低分子化された有機物は比較的オゾン酸化に抵抗性があり、ゆるやかにしか減少しないようだ。このような水質変化を伴いながら、2次処理水全体の  $\text{COD}(\text{cr})$  は処理の初期5分間で3~4割減少し、40分処理の時点では  $10\sim 20\text{mgO}_2/\text{l}$  ーガス濃度の場合6~7割まで除去されるようだ。他方、 $\text{BOD}_5$  は処理の初期に顕著に増加する場合も存在し、 $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  は処理によってたえず増加した。上述のような  $\text{BOD}_5$  ならびに、 $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  の変化には、高分子物質の低分子化が密接に関与しており、 $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$

の値が小さい高分子物質は、低分子化されるとこの比の値は大きくなり、生物分解性が改善されるようだ。また、波長 240 mμ 以上での吸光度の減少より脱色効果を認めることができ、220 mμ 付近での吸光度の増大には硝酸イオンの増加が推測されるが、ゲルクロマトグラムにおいて溶出が遅れる物質の酸化生成物の寄与が大きいようだ。

第5節においては、し尿およびし尿処理脱離液のオゾン処理について検討した。これらの汚水では、酢酸等の飽和脂肪酸の比率が高く、このような性状を反映してCOD(cr)除去率は低く、し尿では高々10%、比較的飽和脂肪酸の濃度が低い脱離液でも40%程度であった。しかしながら、し尿ならびに脱離液の不快感や臭いの原因物質は、オゾンとの反応が良好な物質が多く、これらはすみやかに酸化されるようだ。このような場合には、脱色、脱臭を中心的目的として適用するのが適切であろう。

以上の考察より、オゾン処理の処理特性として、粗大な成分の溶解化、高分子物質の低分子化、 $BO D_5$  もしくは  $BO D_5 / COD(cr)$  の増加で認められる生物分解性の改善、粗大な成分や界面活性な成分の浮上分離による除去、酸化生成物の放散による除去の可能性を含めた酸化・分解によるCOD(cr)ならびにTOD除去、および脱色、脱臭などが存在するようだ。上述の各処理特性はすべてオゾンの酸化反応に起因しているが、これらの中のどの処理特性が卓越するかは、含まれている成分に依存して決まるようであり、汚水の水質特性を十分把握して、オゾン処理の処理特性を有効に活用することが重要であると考えられる。

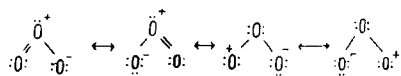


図-1 オゾンの構造  
( Philip S. Bailey<sup>10)</sup> )

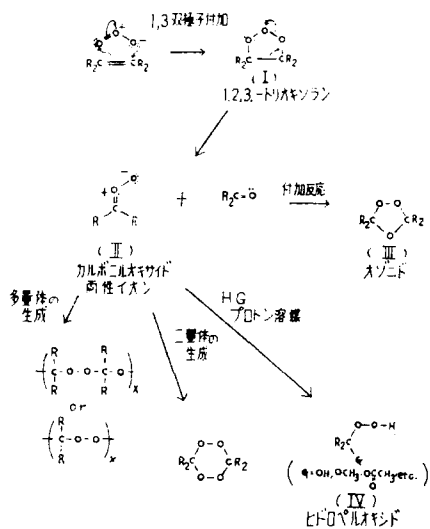


図-2 Criegee オゾン分解機構 (修正)  
( Philip S. Bailey<sup>10)</sup> )

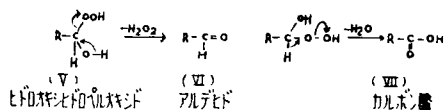


図-3 水溶液中でのオゾン分解  
( Philip S. Bailey<sup>10)</sup> )

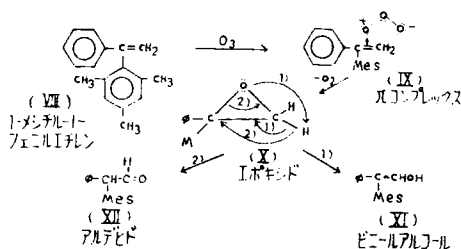


図-4 オゾンによるエポキシ化  
( Philip S. Bailey<sup>10)</sup> )



表-1 スクリーニングテスト (合田ら<sup>17)</sup>)

物 質	酸化還元電位の 変化	残留オゾン濃度の 変化
たんぱく質系	アルブミン カゼイン ポリペプチン + - +	○ × ○
アミノ酸系	グリシン D. L-α・アラニン β・アラニン L・アルギニン グルタミン酸ソーダ - - - + +	△ △ △ ○ ○
炭水化物系	サッカロース セロビオース グルコース - - -	× × ×
芳香族系	フェノール ペンゼン トルエン サリチル酸 P-フェニルフェノール アニリン 安息香酸 没食子酸 + + + + + + + +	○ △ △ ○ △ △ ○ ○ ○
複素環式系	ビリジナル フルフラール + +	△ ○
有機酸	クエン酸 酢酸 n-酪酸 イソ吉草酸 コハク酸 シュウ酸 スルファミン酸 スルファミン酸 ドデシルベンゼンスルホン酸 パルチミン酸ソーダ ビルビン酸 - - - - - - + - - - - - - - +	△ × × × × × △ × 測定不能 × ○
その他	シクロヘキサン n-ヘキサン リグニン フミン酸 - - + +	× × △ △
	シアン化カリ +	△

(備考) +: 酸化還元電位の低下が著しい  
 -: 酸化還元電位変化しない  
 ○: オゾン消費最大 (反応後のオゾン濃度  $0\text{mg}/\ell$ )  
 △: オゾン消費量中 (反応後のオゾン濃度  $0.01 \sim 0.89\text{mg}/\ell$ )  
 ×: ほとんどオゾンを消費しない

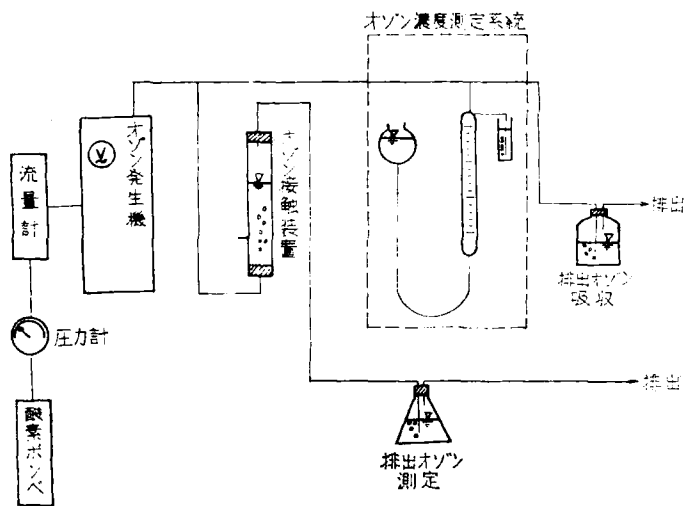


図-8 オゾン処理装置系統図

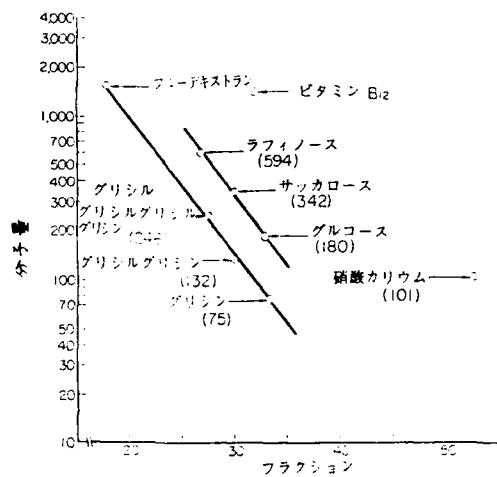
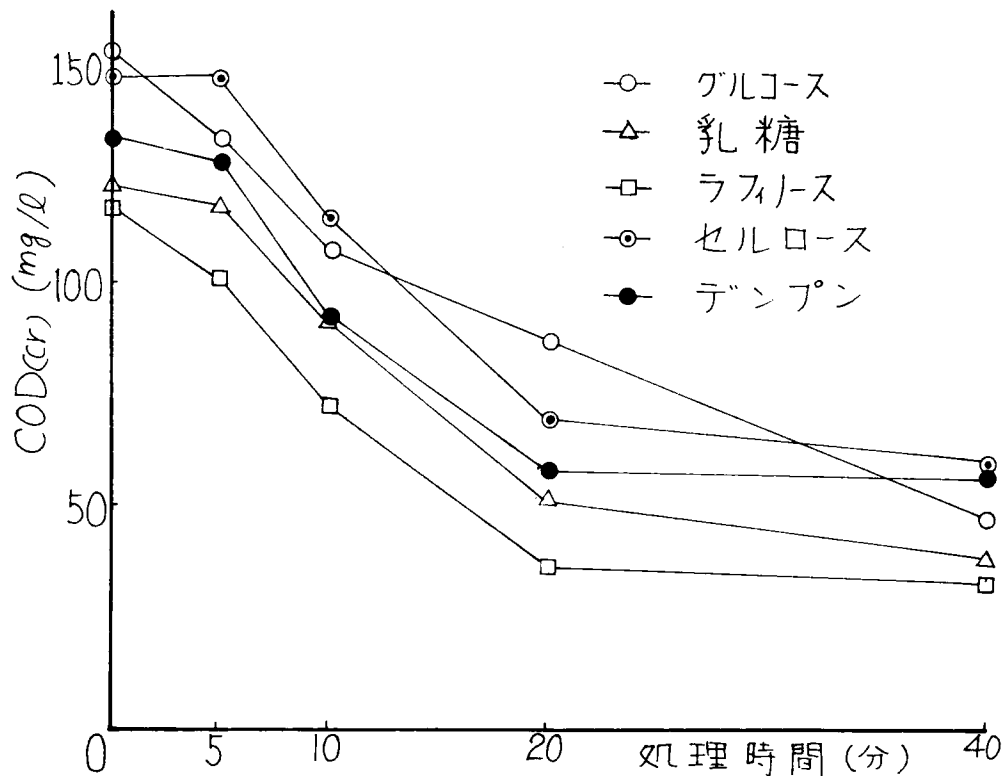


図-9 各物質の溶出位置

表-2 各物質のオゾン処理

物質名	特 性	COD <sub>cr</sub> 除去率	TOC除去率	物質名	特 性	COD <sub>cr</sub> 除去率	TOC除去率
グルコース	単糖類	75 %	34 %	アルブミン	界面活性	62 %	41 %
乳糖	二糖類	77	33	ポリペpton	界面活性	78	46
ラフィース	三糖類	69	45	ウレアゼ	界面活性 非溶解性	92	67
セルロース	多糖類 非溶解性	52	59	カゼイン	界面活性 非溶解性	68	31
デンプン	多糖類 常温で非溶解性	59	55	オレイン 酸ソーダ	界面活性 不飽和結合	69	9
アラニン	アミノ酸	69	42	パルミチン 酸ソーダ	非溶解性 飽和結合	90	86
アルギニン	アミノ酸	73	25	クエン酸	分岐状 飽和結合	66	64
グルタミン酸 ソーダ	アミノ酸	73	51	酢酸	直鎖状 飽和結合	0	0
アスパラギン 酸	アミノ酸	89	33	安息香酸	芳香族	80	63
				フマル酸	二重結合	74	62

図-10 炭水化物のオゾン処理



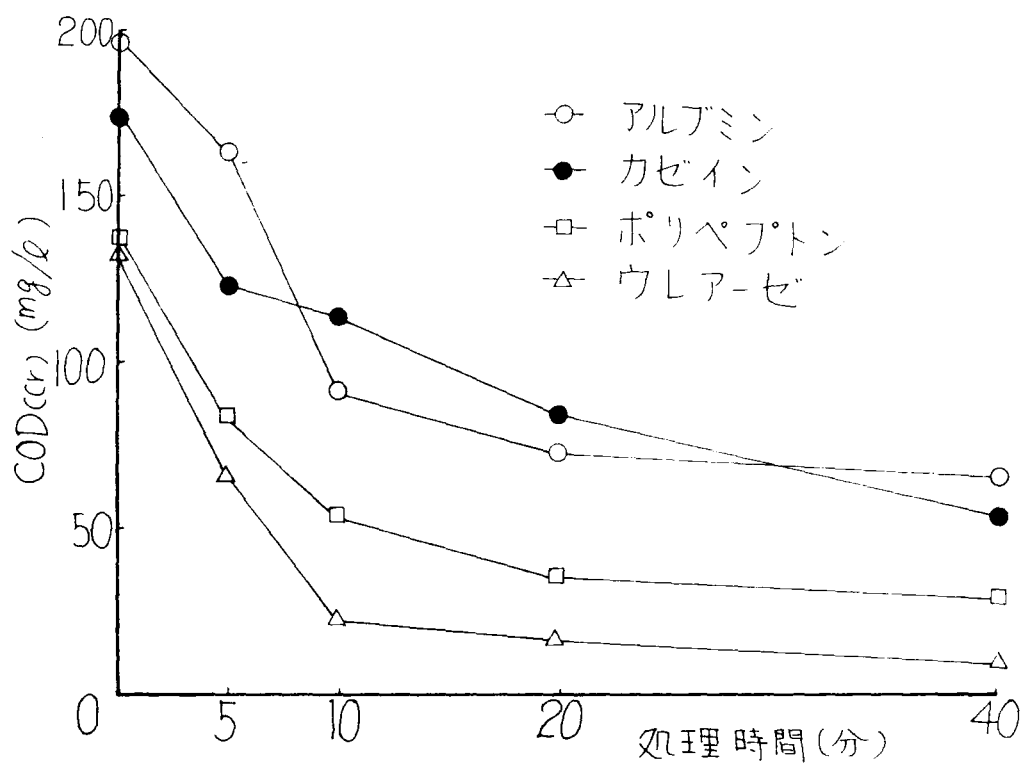


図-11 蛋白質のオゾン処理

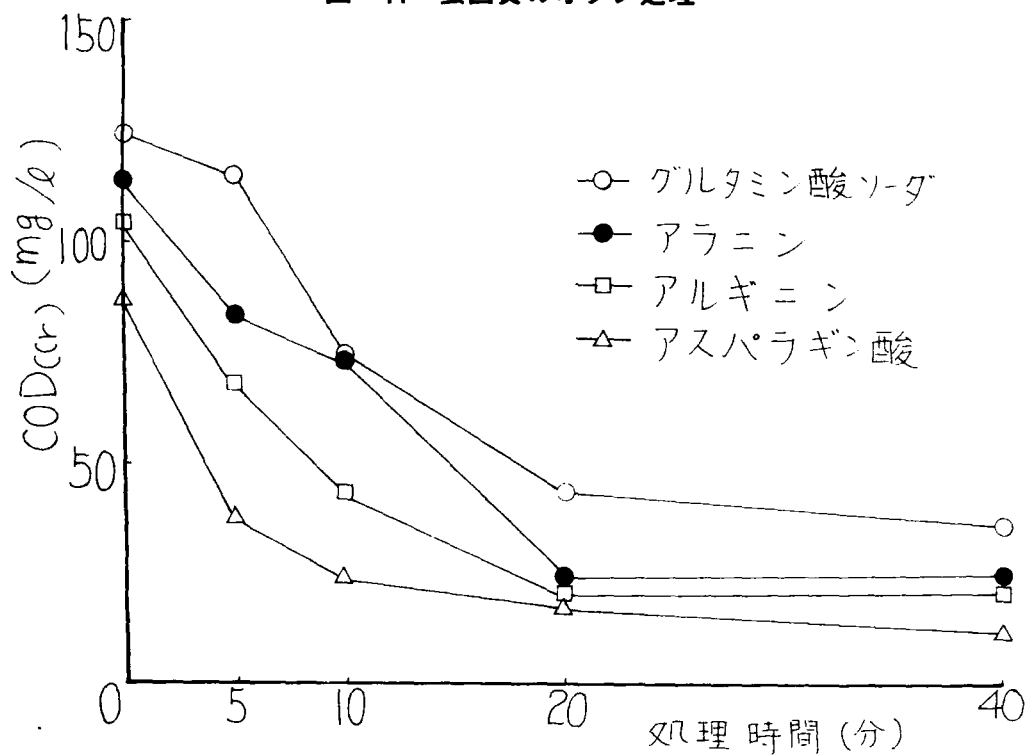


図-12 アミノ酸のオゾン処理



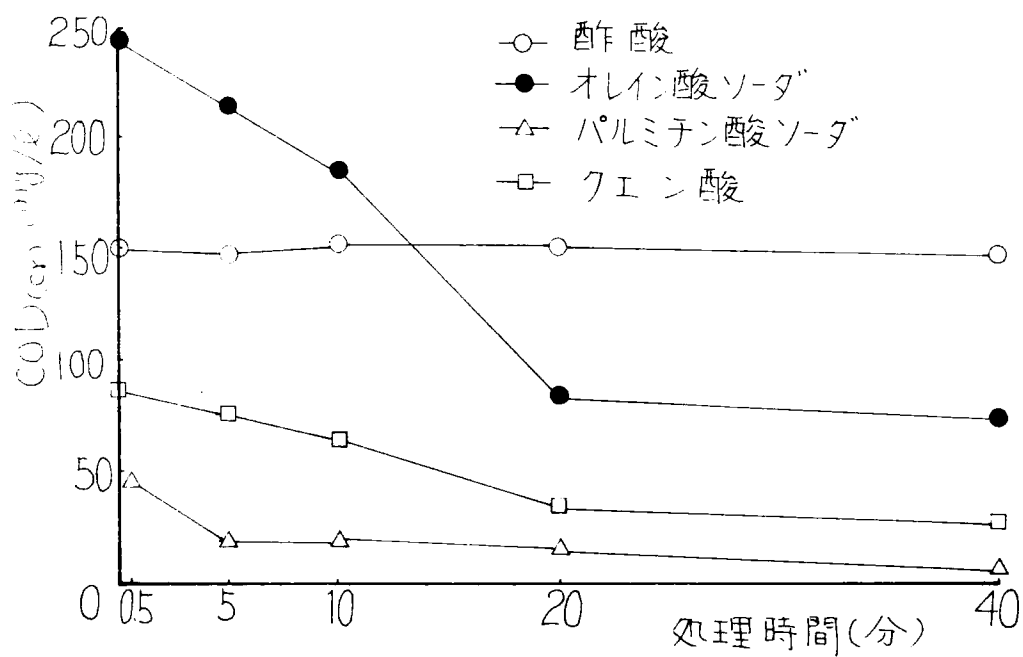


図-13 カルボン酸のオゾン処理

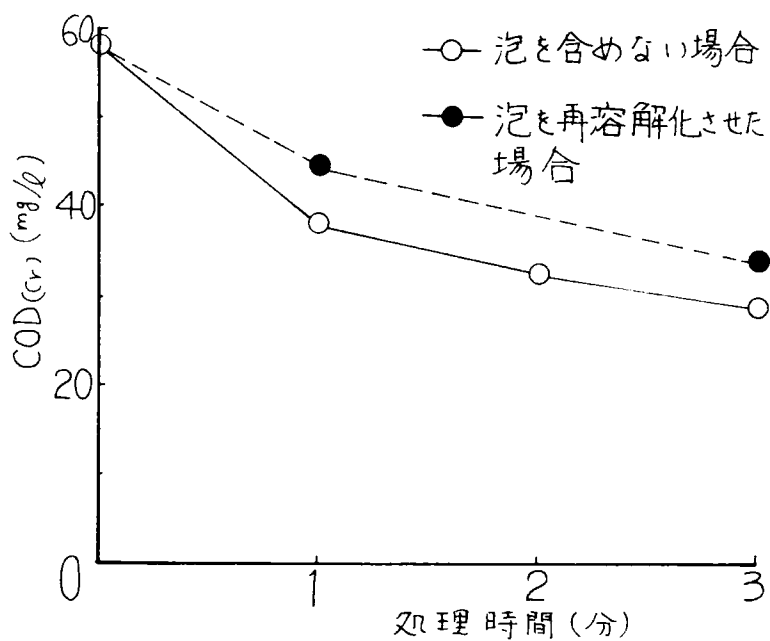


図-14 アルブミンの発泡効果

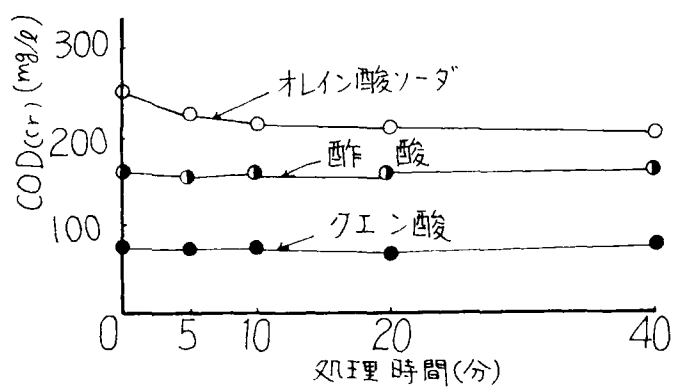


図-15 カルボン酸の酸素ばっ気

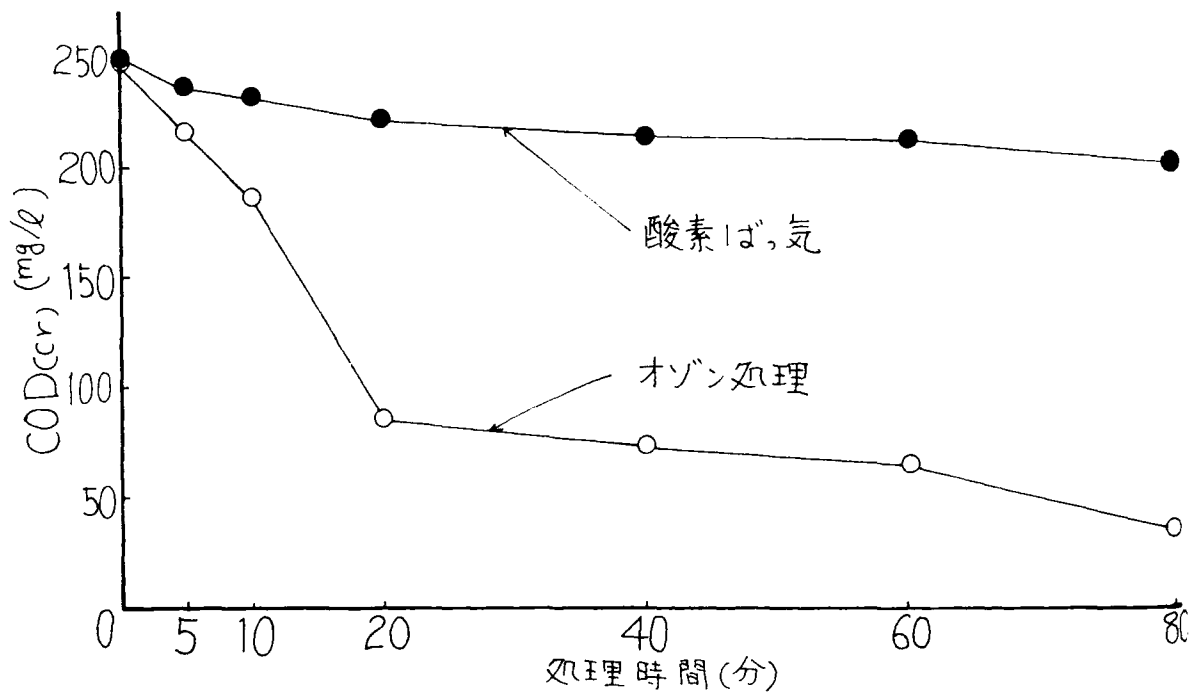


図-16 オレイン酸ソーダの変化

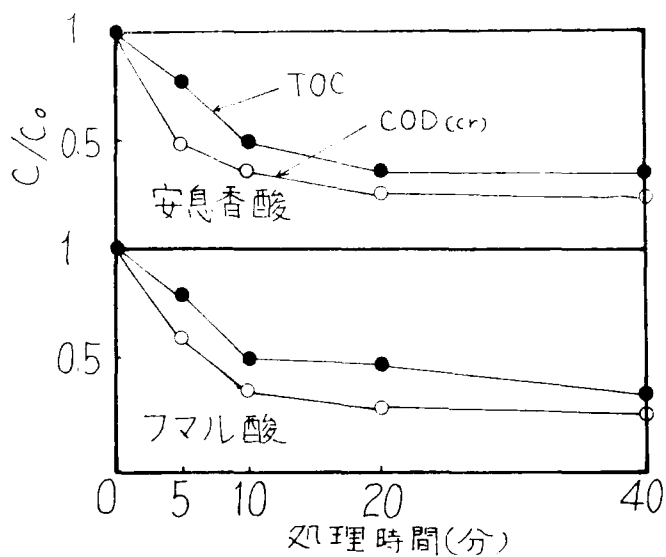


図-17 フマル酸と安息香酸の酸化

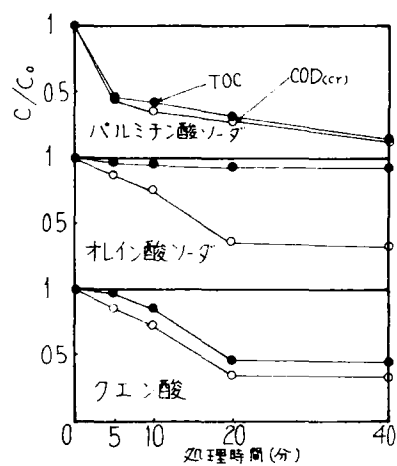
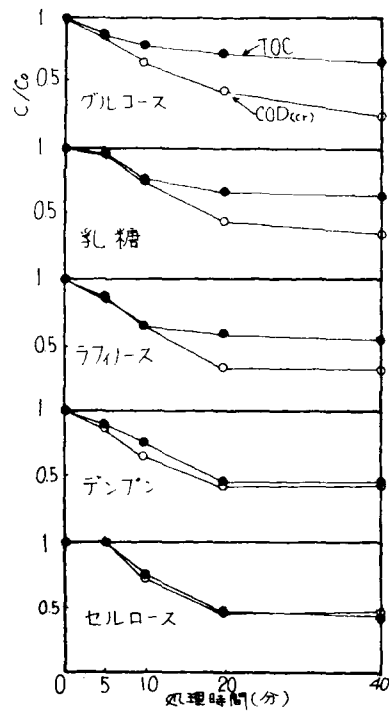
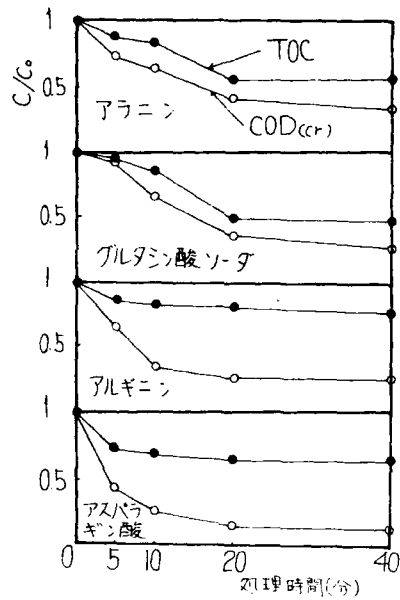


図-18 カルボン酸の酸化



図一19 炭水化物の酸化



図一20 アミノ酸の酸化

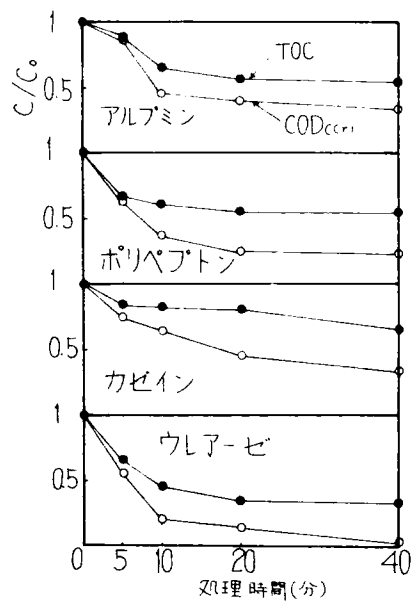


図-21 蛋白質の酸化

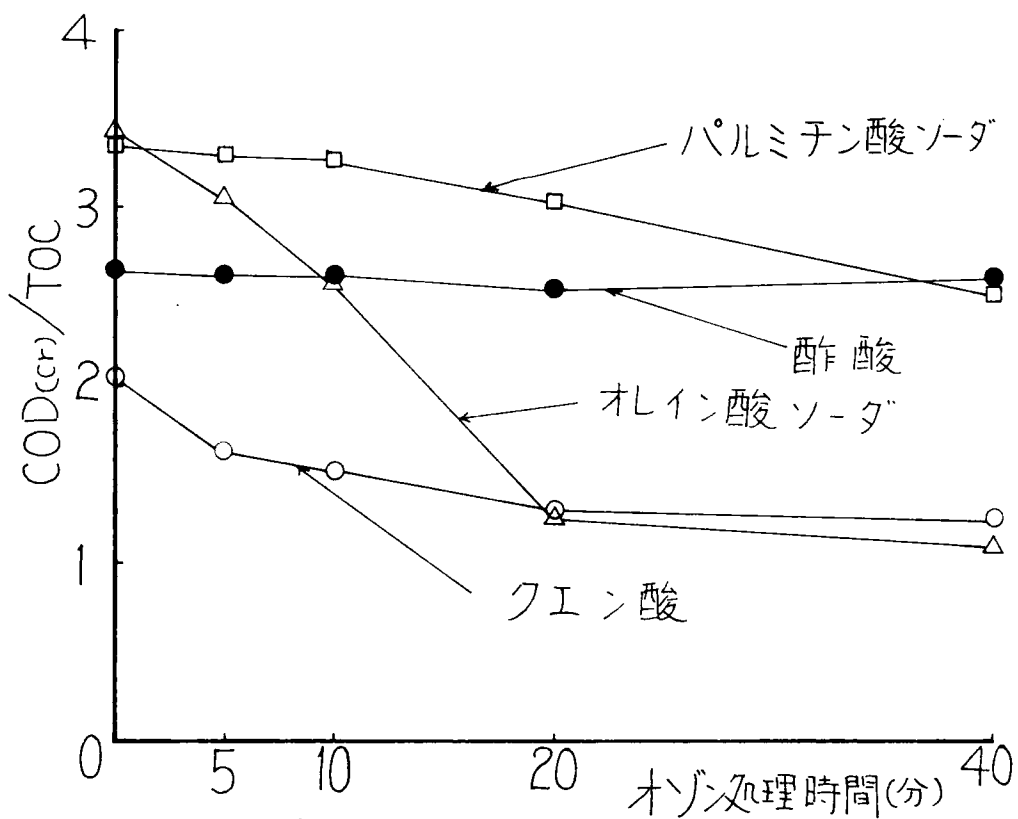


図-22 カルボン酸

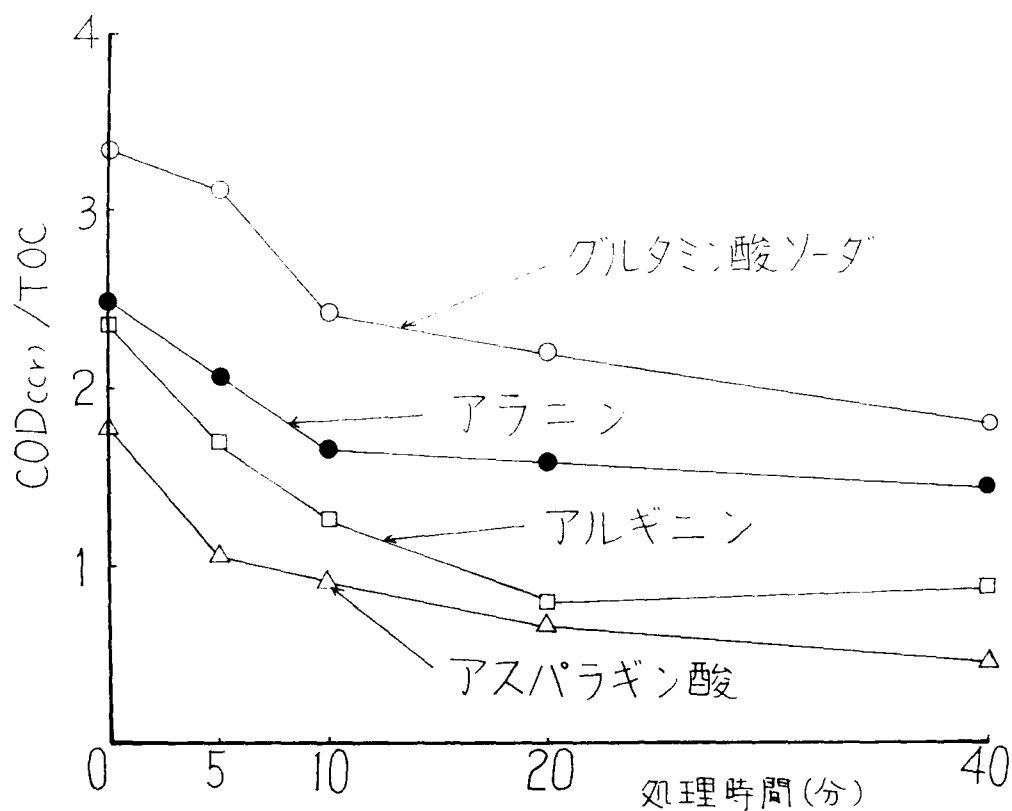


図-23 アミノ酸

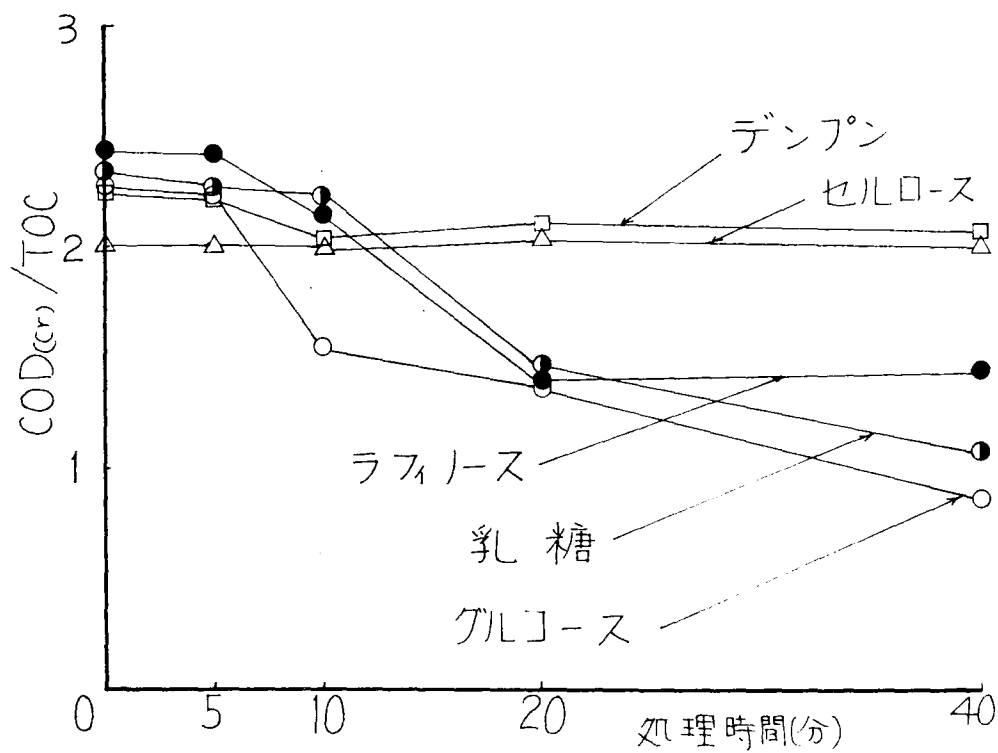


図-24 炭水化物

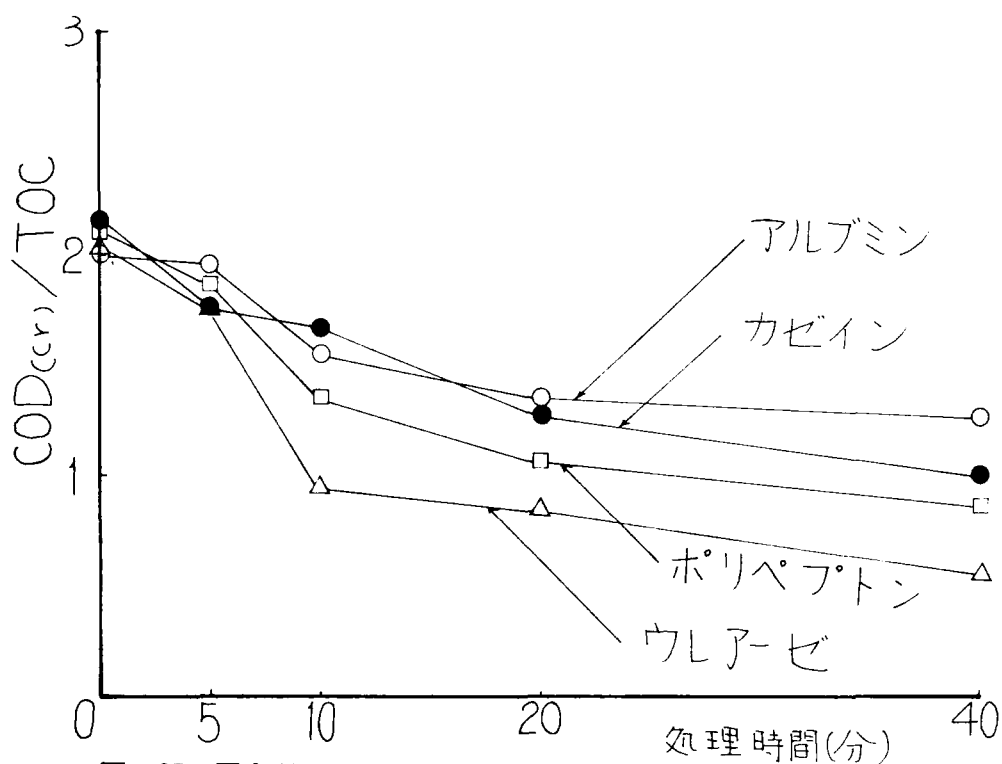


図-25 蛋白質

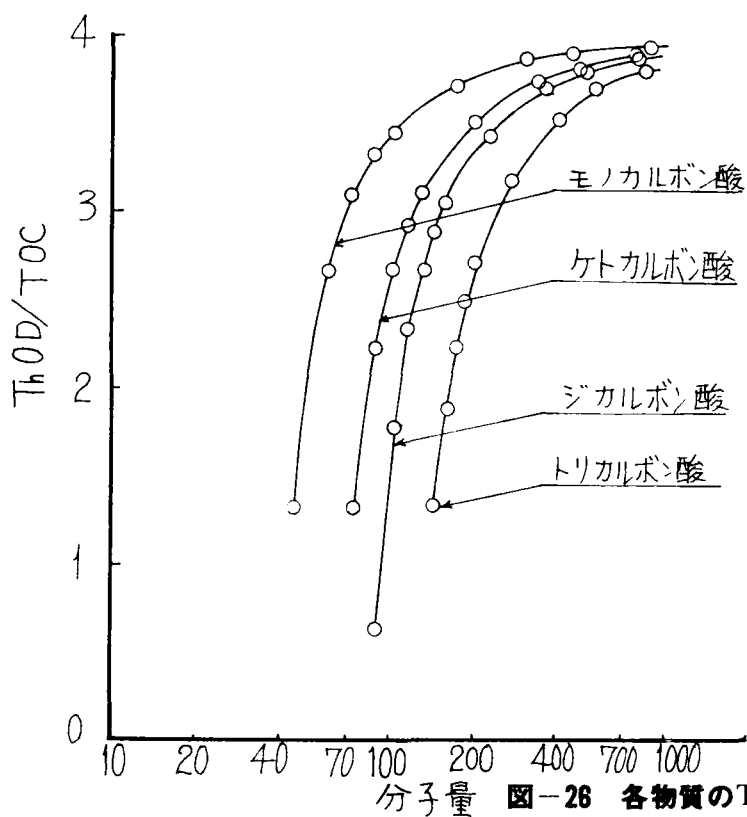


図-26 各物質のThOD/TOC

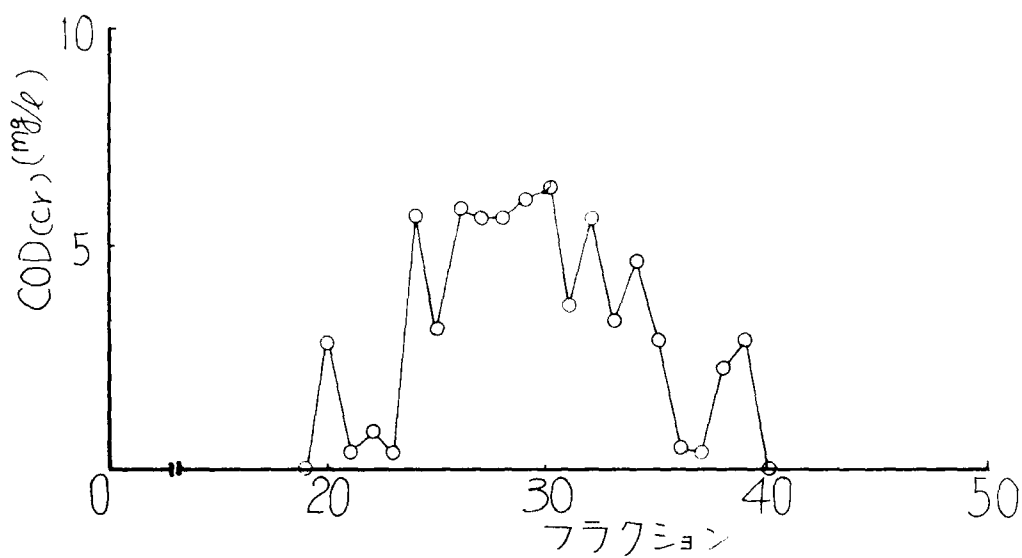


図-27 デンブンのオゾン10分処理

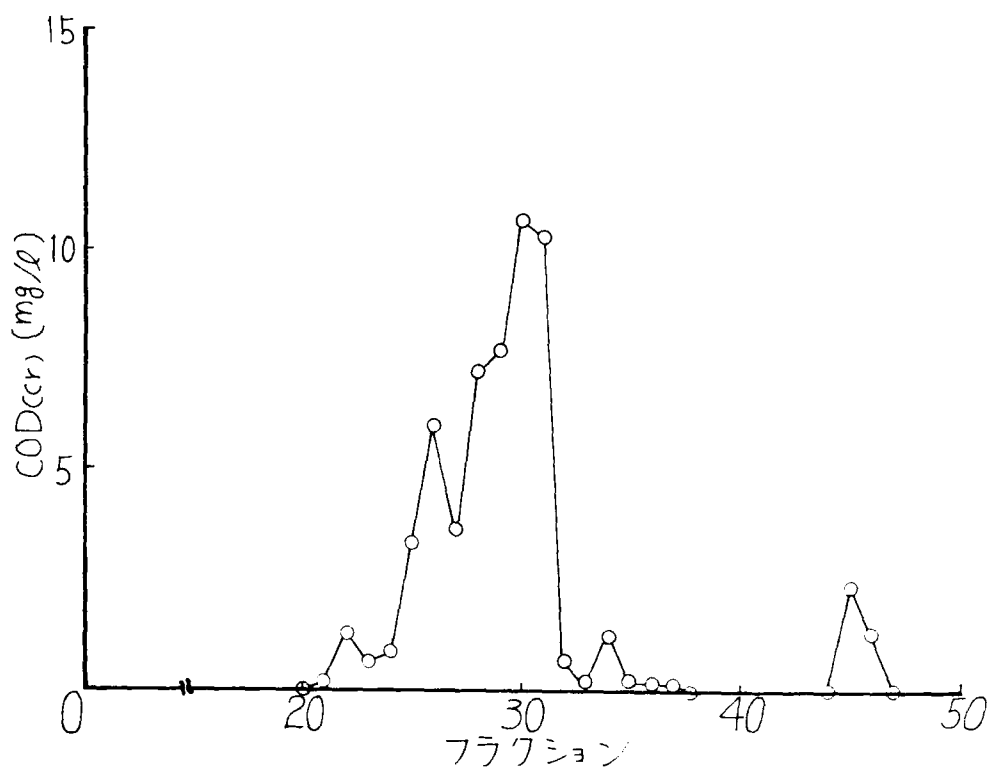


図-28 デンブンのオゾン20分処理



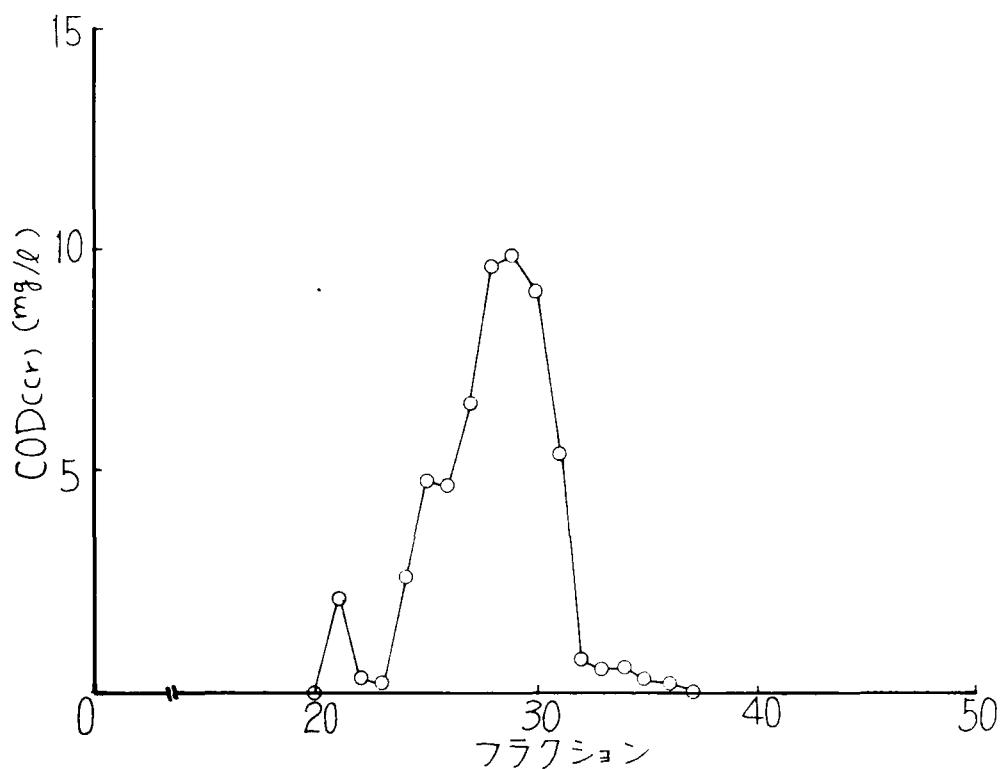


図-29 デンプンのオゾン40分処理

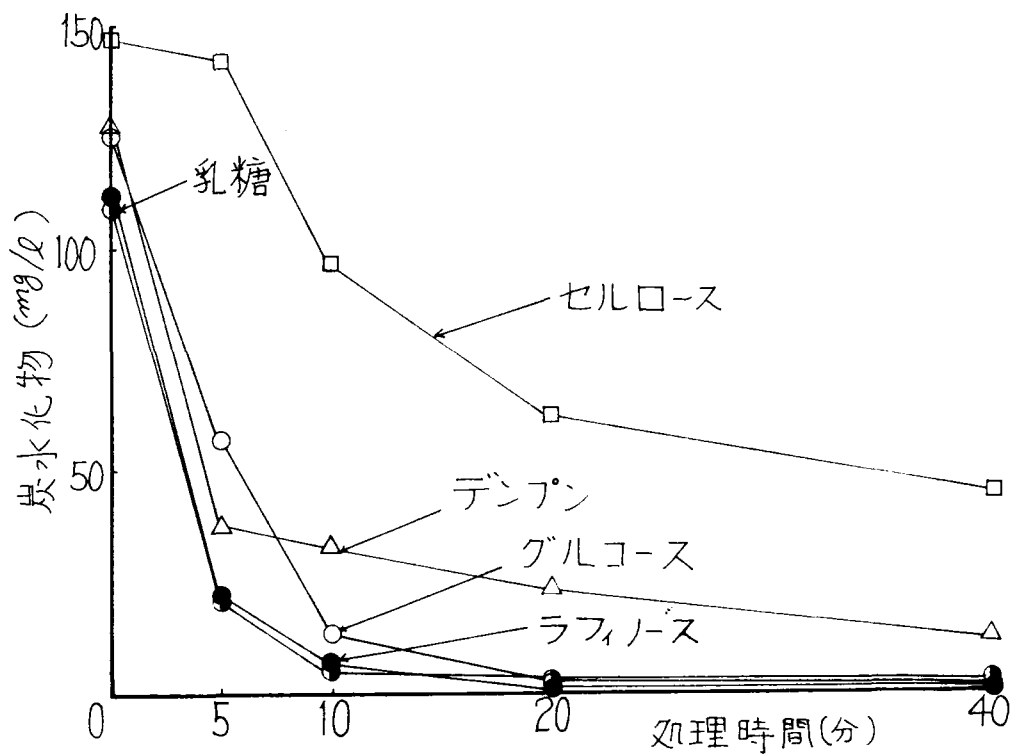


図-30 炭水化物量の変化

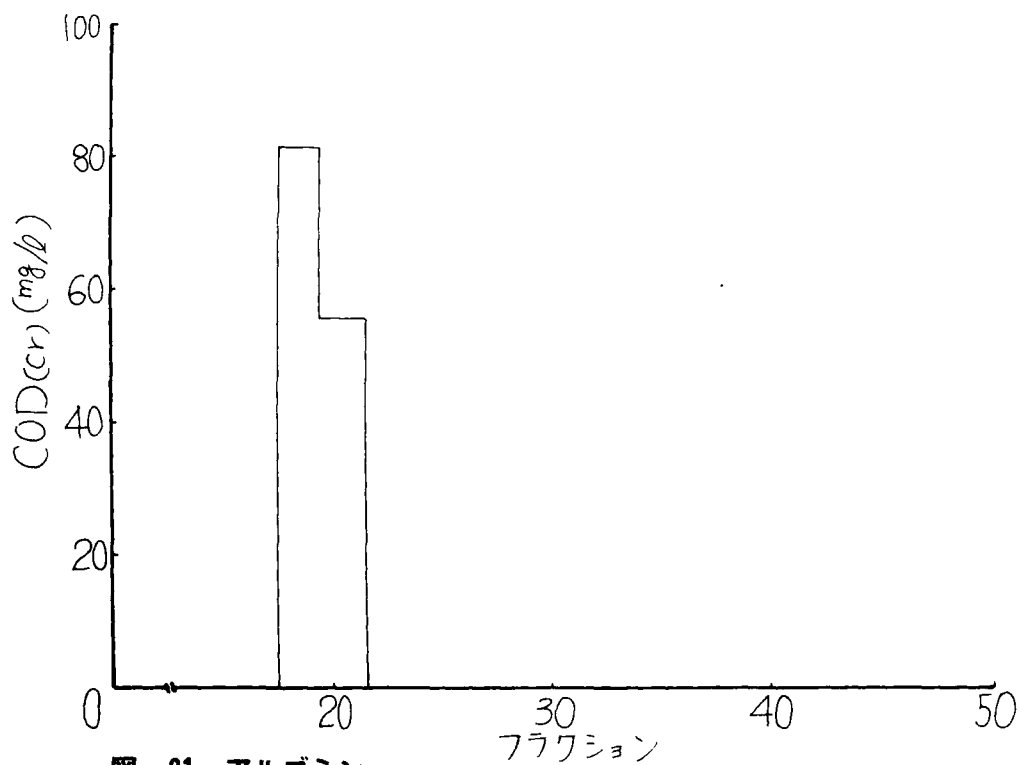


図-31 アルブミン

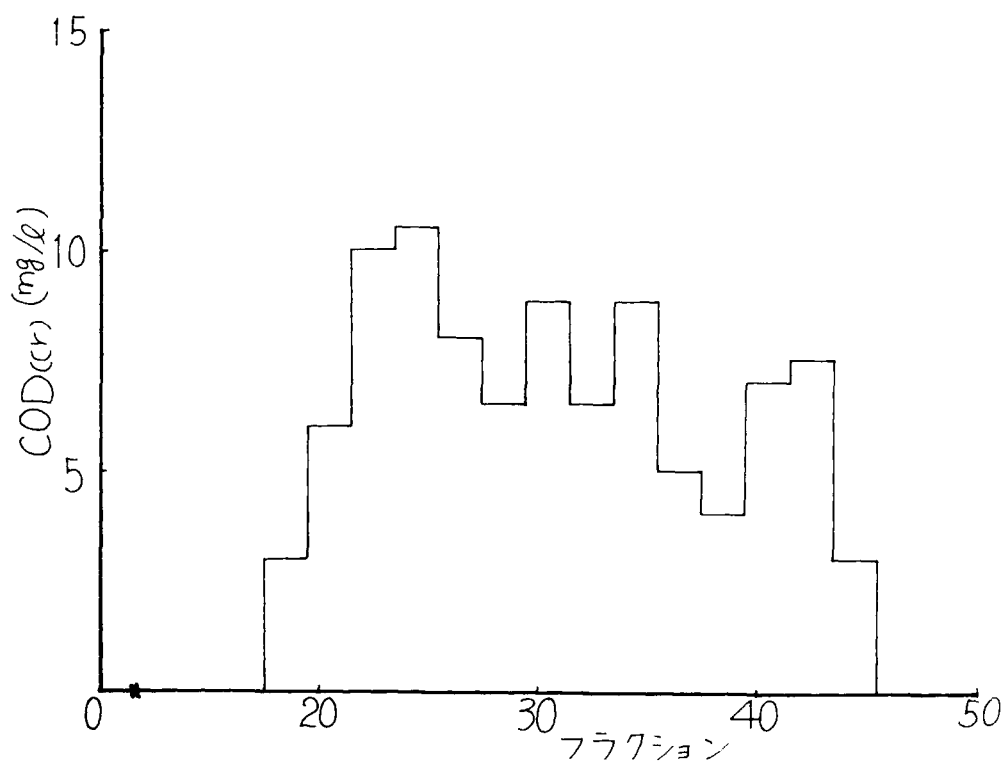


図-32 アルブミンのオゾン10分処理

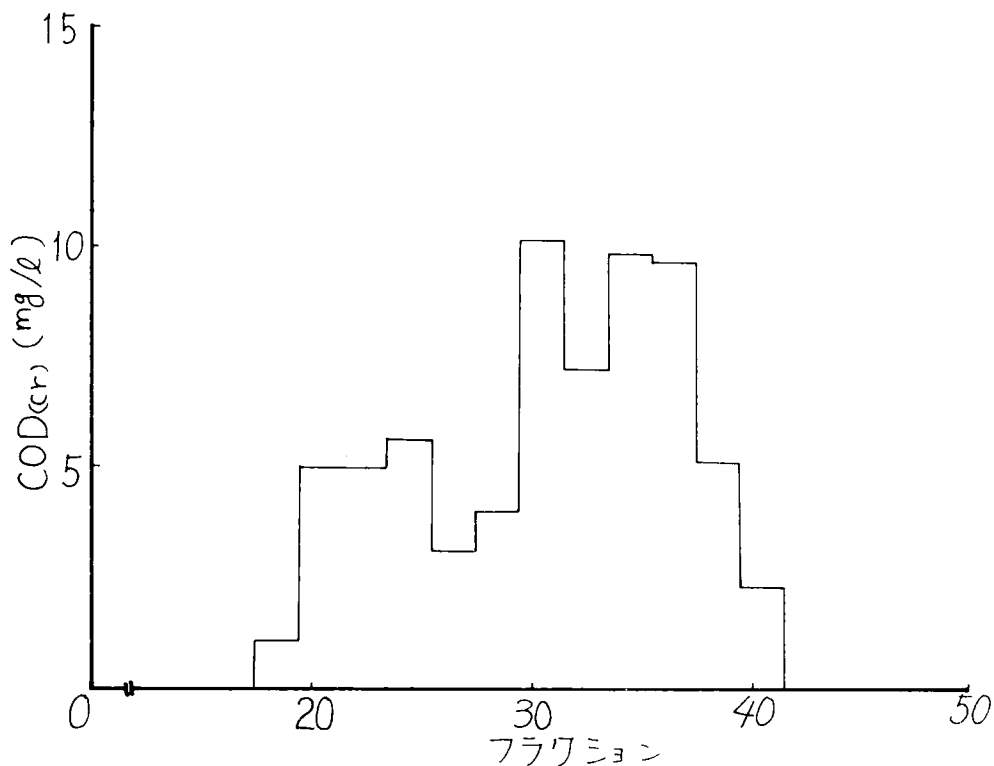


図-33 アルブミンのオゾン20分処理

表-3 下水の成分 (単位は炭素換算ppm) (Walterら<sup>22)</sup>)

Constituent	Whole	Settled	Soluble
Fat - acid	71.0	46.1	0
Fat - ester	28.2	23.5	0
Protein	31.0	21.5	8.0
Amino acids	5.0	5.0	5.0
Carbohydrates	55.0	46.0	40.0
Soluble acids	21.0	19.8	17.0
Amides	1.5	1.0	0
Anionic surface-active agents	14.0	13.1	11.0
Creatinine	3.5	3.5	3.5
Amino sugars	2.0	1.2	0
Total - by analysis	311	228	106
- by addition	232	181	85
Proportion identified	75	79	80

表-4 各処理場の下水水質 (田井<sup>26)</sup>)

	堀留処理場(南)		堀留処理場(北)		名城処理場		露橋処理場	
	浮遊性	溶解性	浮遊性	溶解性	浮遊性	溶解性	浮遊性	溶解性
蒸発残留物	66	218	54	210	173	322	69	494
強熱減量	68	58	48	70	129	88	33	128
蛋白質	7.9	64	12.8	9.0	53.8	9.1	7.5	11.9
炭水化物	15.5	4.5	3.4	3.6	56.8	13.3	12.8	8.5
油類	8.5	-	3.0	-	7.0	-	8.0	-
アミノ酸	-	11.1	-	9.6	-	11.4	-	27.5
アモニア性N	-	8.2	-	8.9	-	25.5	-	12.6
A B S	-	-	-	-	-	10.3	-	3.4
B O D	18	4.5	1	4.5	5.9	6.4	2.2	6.3
C O D	25	4.7	2.7	3.4	7.9	7.0	2.3	5.0

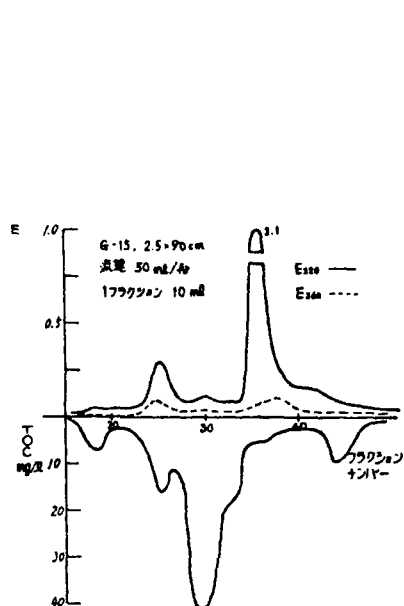


図-34 生下水のゲルクロトグラム (丹保ら<sup>34)</sup>)

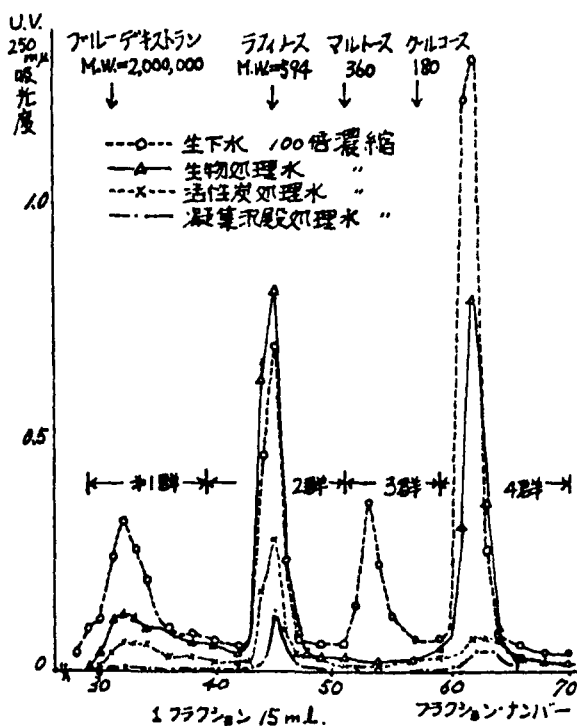
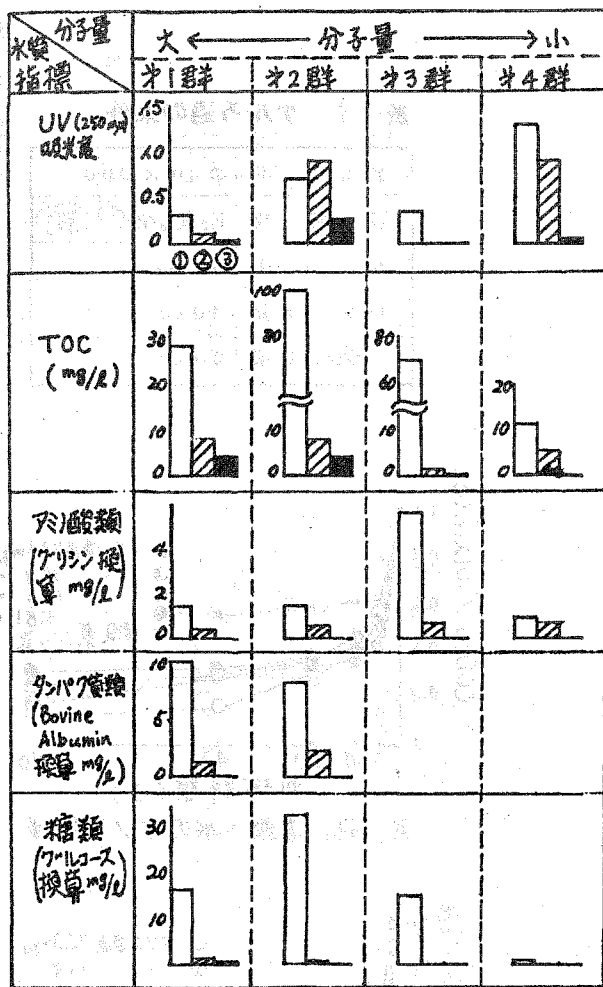


図-35 生下水および各処理水の分子量分布 (丹保ら<sup>35)</sup>)



凡例 ① 生水 ② 生物処理水 ③ 活性炭処理水

図-36 各画分の主要化学成分 (丹保ら<sup>85)</sup>)

接 触 筒	$\phi 50 \times 100$
ガス流量	$2.0 \text{ l/min}$
水 量	$1.2 \text{ l}$
$K_{La}$	$1.45 \text{ 1/min}$
水 温	$20^\circ\text{C}$

表-5 処理条件

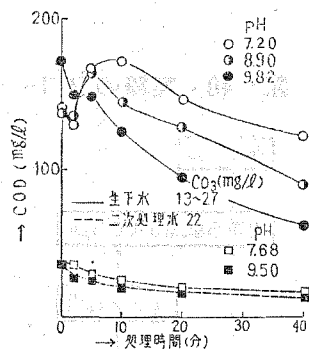


図-37 CODの変化 (合田ら<sup>36)</sup>)

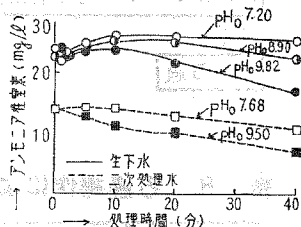


図-38 アンモニア性窒素の変化 (合田ら<sup>36)</sup>)

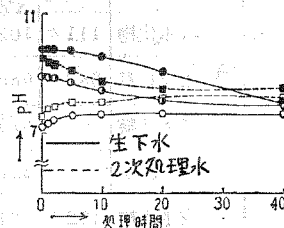


図-39 pHの変化 (合田ら<sup>36)</sup>)

COD(cr)	Standard Methods 準拠 (2/5 法)
BOD <sub>5</sub>	下水試験方法準拠
T O C	TOC Analyzer
蛋白質	Folin-Phenol 法
アミノ酸	ニンヒドリン法
炭水化物	アンスロン法
吸光度	光電分光光度計
オゾン	Standard Methods 準拠

表-6 分析項目

図-40 実験のフローチャート

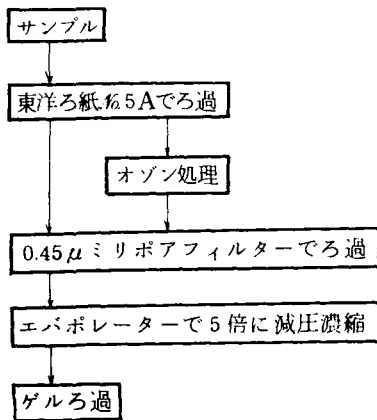


表-8 ろ過操作による変化

サンプル	測定項目	ろ過操作		
		原水	No.5Aろ液	0.45μろ液
A	COD(Cr)	312 <sup>mg/l</sup>	183 <sup>mg/l</sup>	305 <sup>mg/l</sup>
	炭水化物	111 "	102 "	80 "
	蛋白質	88.8 "	68.5 "	15.0 "
	アミノ酸	—	67.5 "	61.8 "
B	COD(Cr)	—	211 "	71.1 "
	炭水化物	122 "	81 "	3.0 "
	蛋白質	80.0 "	49.7 "	21.8 "
	アミノ酸	59.0 "	58.3 "	46.0 "

表-7 ゲルろ過の条件

ゲルベッド	φ 40 × 900
溶離液	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液 (イオン強度 0.025)
流速	1.8 ml/min
サンプル量	40 cc
フラクション体積	20 cc

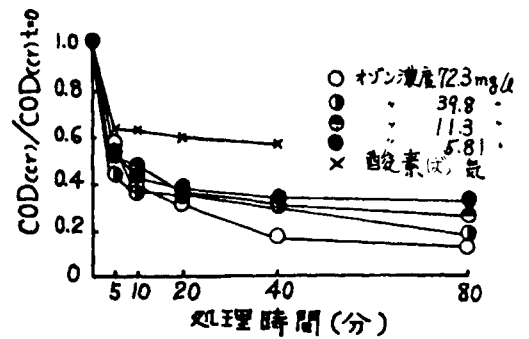


図-41 沈殿下水のオゾン処理

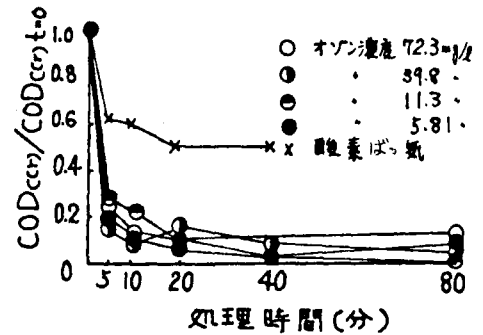


図-42 0.45μ以上のCOD (Cr) 成分の変化

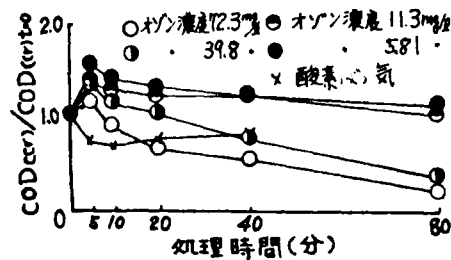


図-43 0.45μ以下のCOD (Cr) 成分の変化

表-9 フロスの組成

送 入 オゾン濃度	COD(cr)		蛋 白 質		炭 水 化 物		アミノ酸	
	換算濃度*	百分率**	換算濃度*	百分率**	換算濃度*	百分率**	換算濃度*	百分率**
5.81 mg/l	80.5 mg/l	33.4 %	19.1 mg/l	24.5 %	2.3 mg/l	2.0 %	1.0 mg/l	1.5 %
8.11	74.6	31.0	23.2	29.7	2.1	1.8	1.0	1.5
9.8	61.3	25.4	18.0	23.1	1.9	1.6	0.8	1.2
酸素	22.0	9.1	9.0	1.2	0.94	8.1	0.5	0.7

\* フロス量は80分処理の時点で測定し、溶液濃度に換算した。フロスとして溶液から除去された後も酸化反応を受けているので、実際の除去量よりも小さな値となっていると考えられる。

\*\* 80分処理の時点で測定されたフロスの構成成分の初期溶液濃度に対する百分率

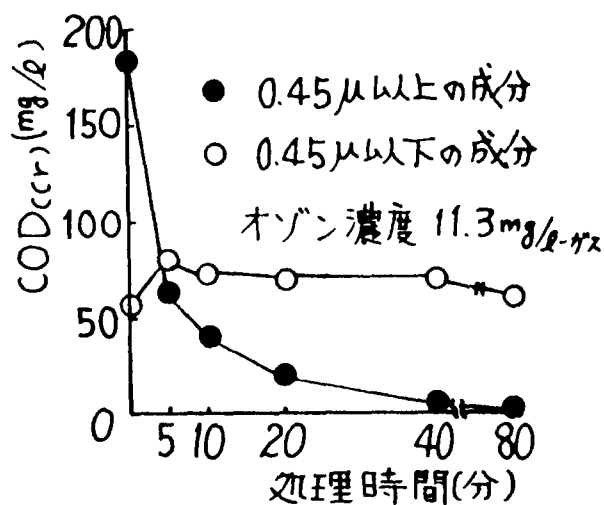


図-44 粗大な成分の減少

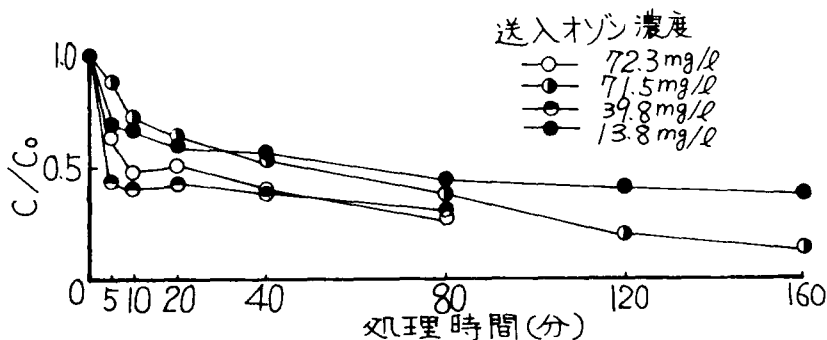


図-45 沈殿下水のTOC変化

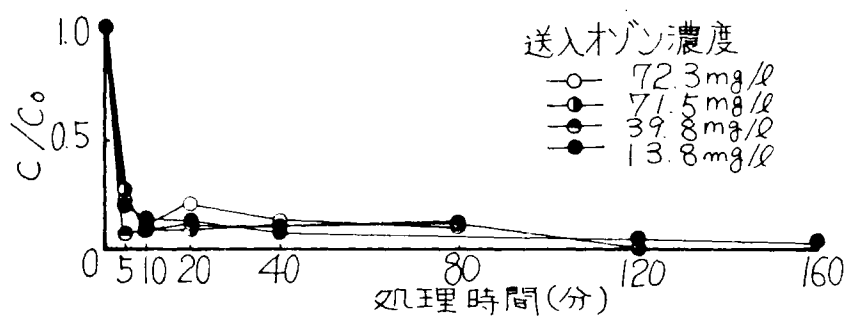


図-46 0.45  $\mu$  以上の成分のTOC 変化

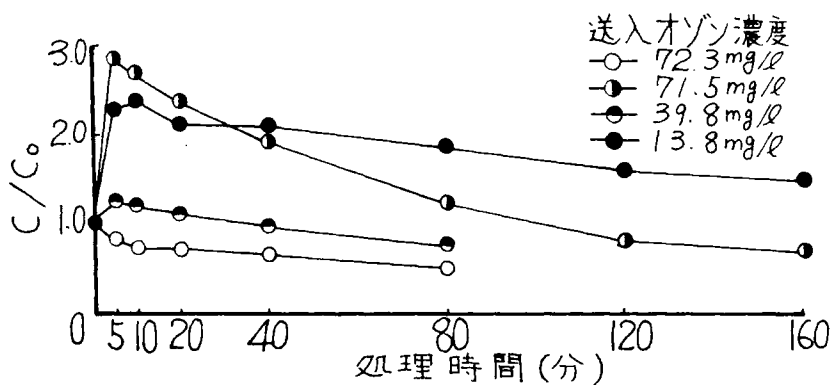


図-47 0.45  $\mu$  以下の成分のTOC 変化

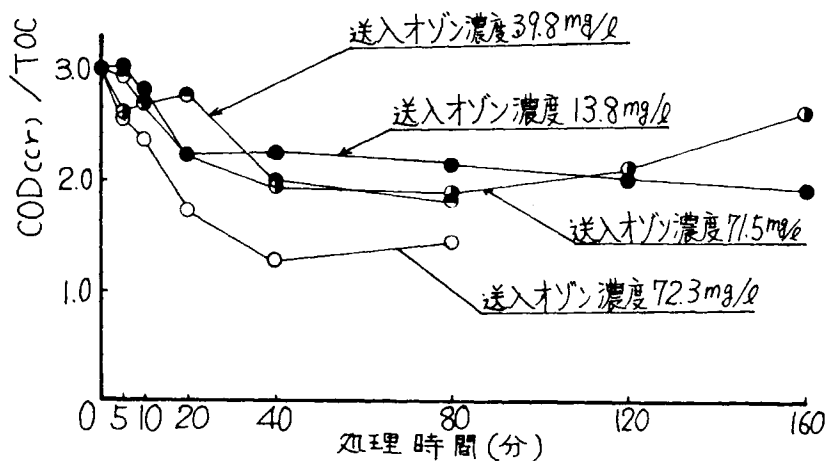


図-48  $COD_{(Cr)}/TOC$  の変化



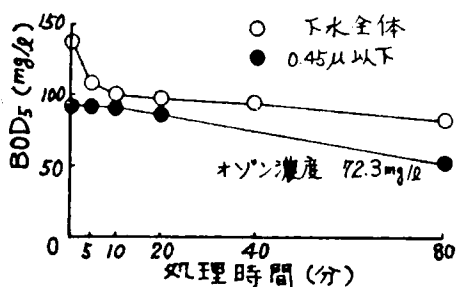


図-49 BOD<sub>5</sub>の変化

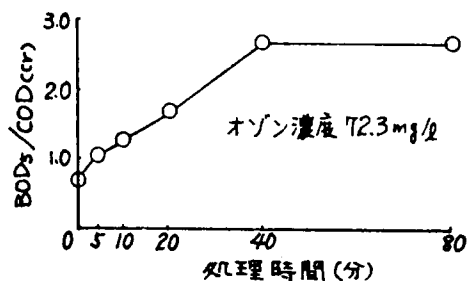


図-50 BOD<sub>5</sub>/COD(Cr)の変化

表-10 実測TOCと換算TOC

サンプル	実測TOC	換算TOC	換算TOC 実測TOC
沈殿下水A	80.2	40.1	0.50
沈殿下水Aの5分 オゾン処理(39.8mg/l)	34.9	20.5	0.59
" (10分)	31.2	19.4	0.62
" (20分)	33.5	17.0	0.51
" (40分)	30.0	15.3	0.51
" (80分)	23.9	12.4	0.52
沈殿下水B	70.9	33.3	0.47
沈殿下水Bの5分 オゾン処理(72.3mg/l)	44.5	23.0	0.52
" (10分)	33.6	17.5	0.52
" (20分)	35.3	15.2	0.43
" (40分)	27.2	12.8	0.47
" (80分)	18.7	10.9	0.58

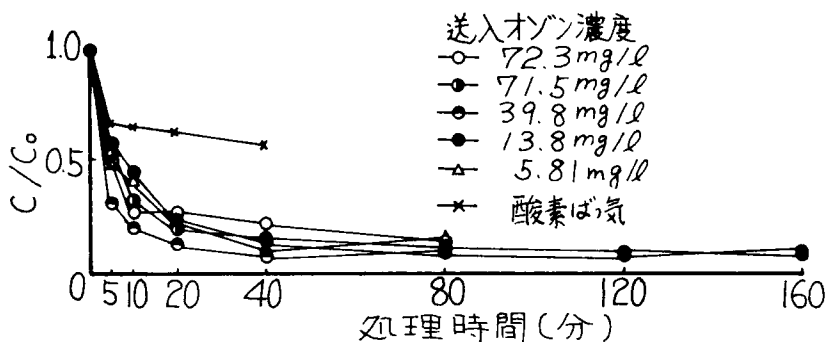


図-51 沈殿下水の炭水化物変化

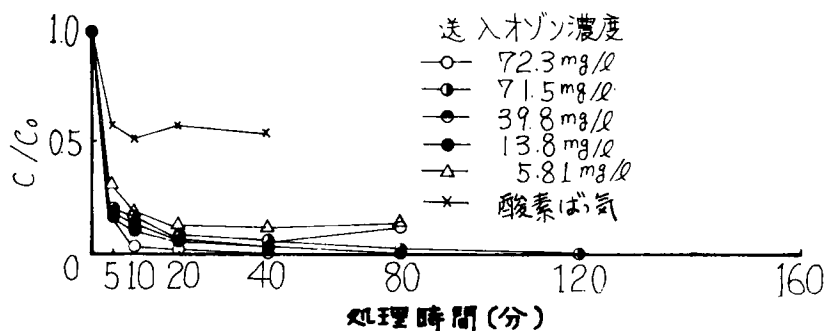


図-52 0.45μ以上の炭水化物変化

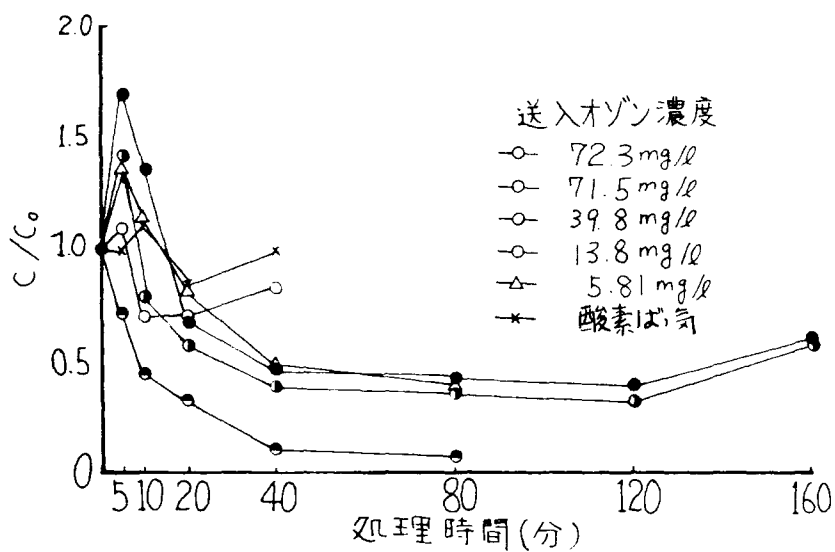


図-53 0.45  $\mu$  以下の炭水化物変化

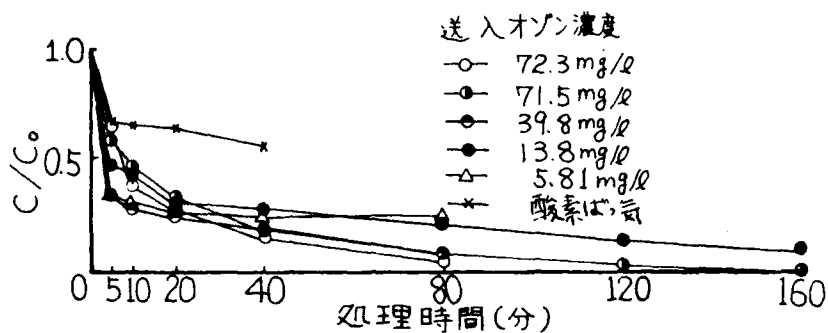


図-54 沈殿下水の蛋白質変化

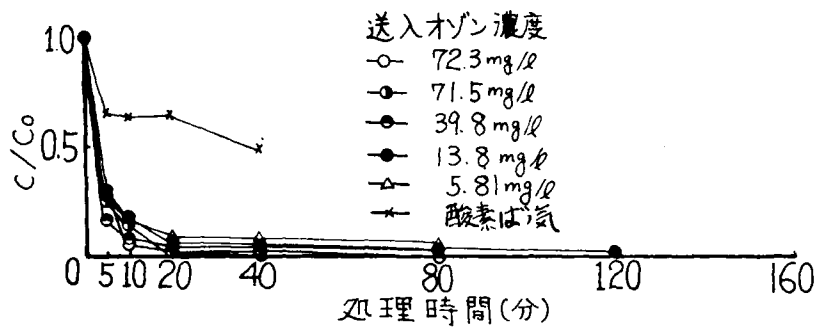


図-55 0.45  $\mu$  以上の蛋白質変化

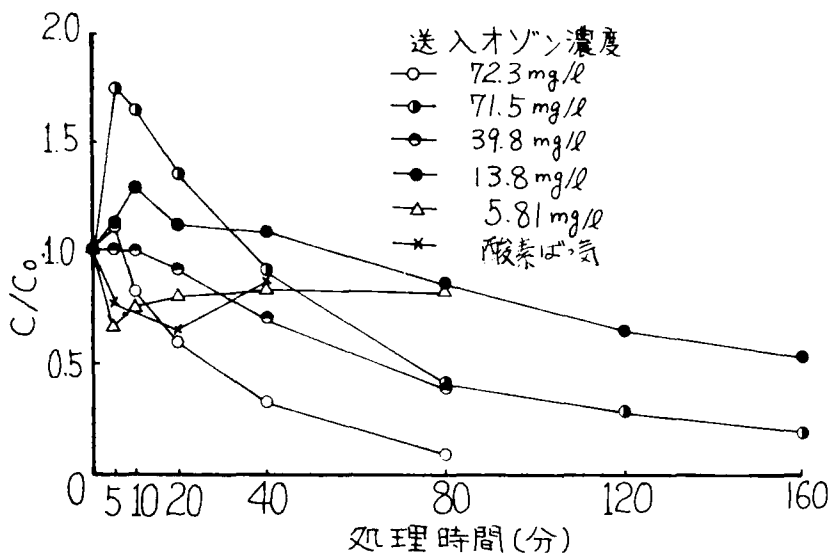


図-56 0.45  $\mu$  以下の蛋白質変化

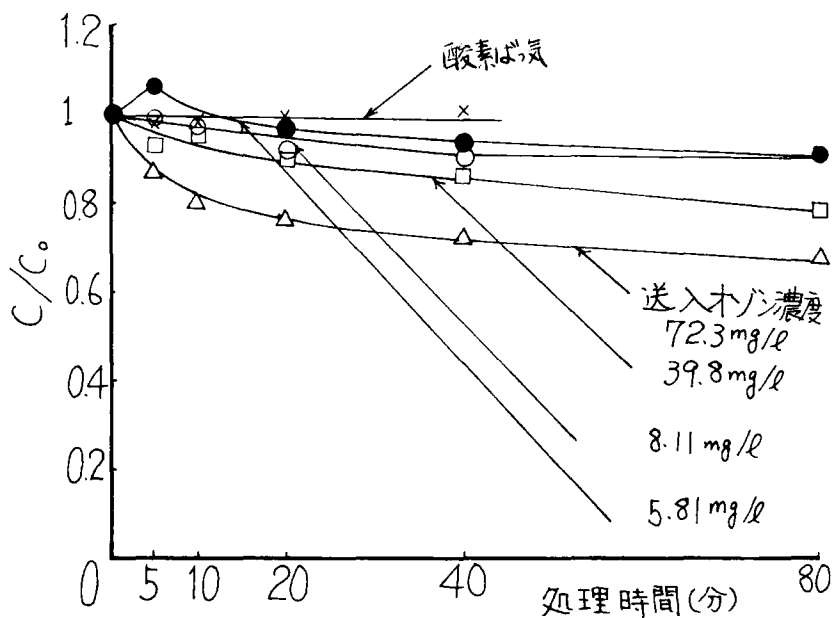


図-57 アミノ酸の変化

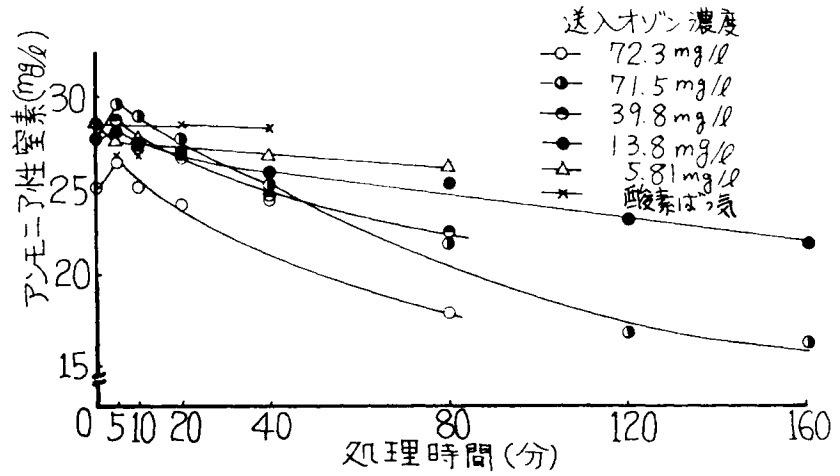


図-58 アンモニア性窒素の変化

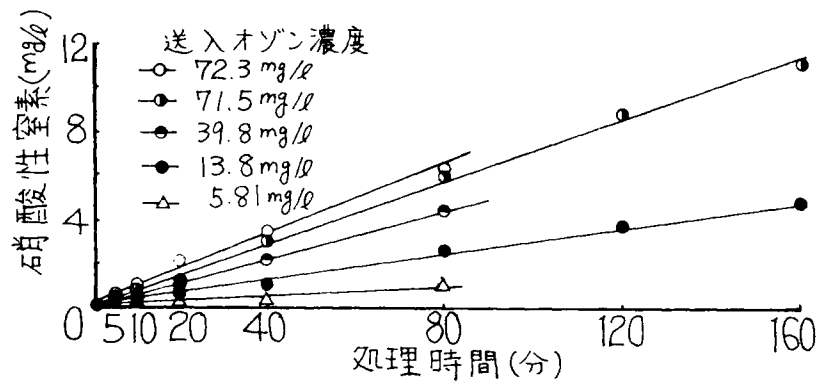


図-59 硝酸性窒素の増加

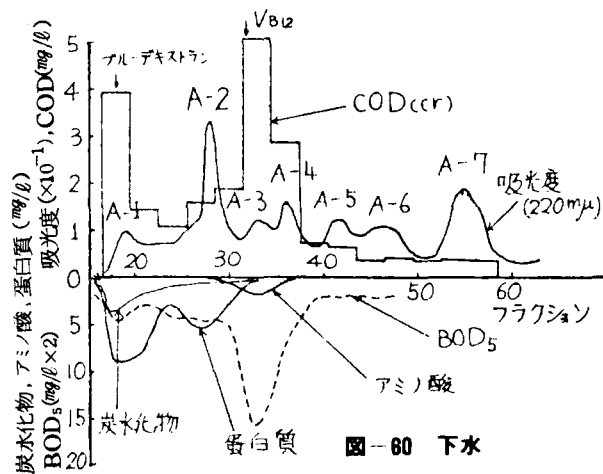


図-80 下水

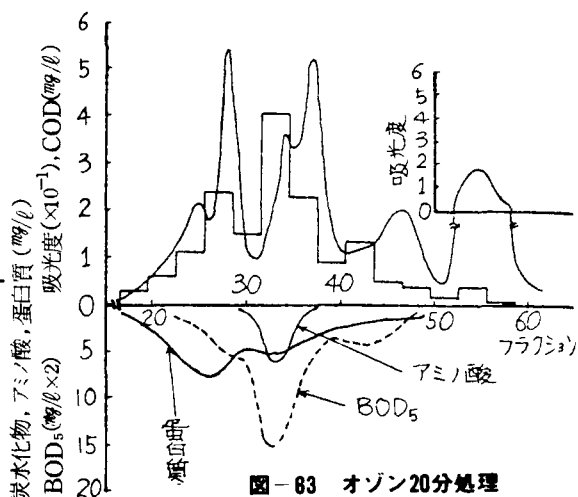


図-83 オゾン20分処理

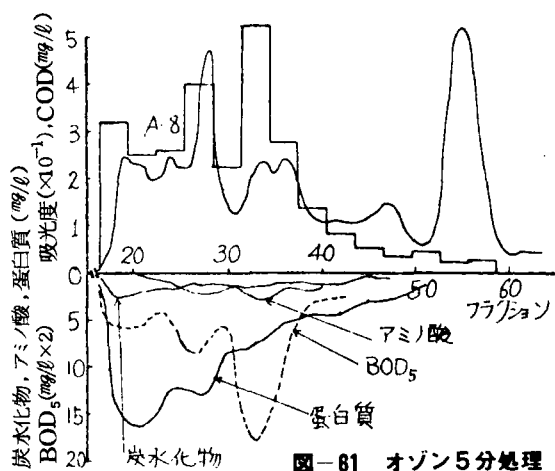


図-81 オゾン5分処理

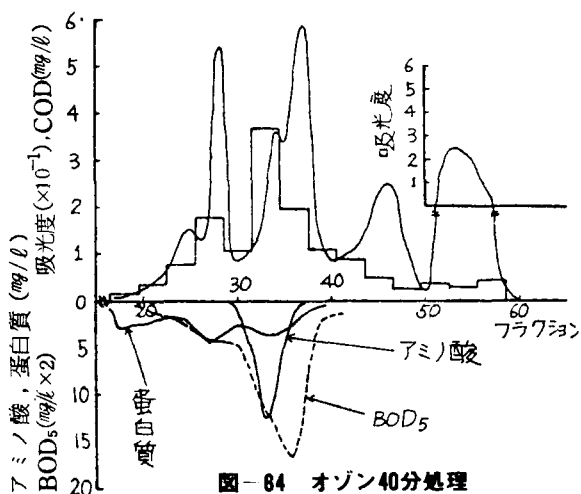


図-84 オゾン40分処理

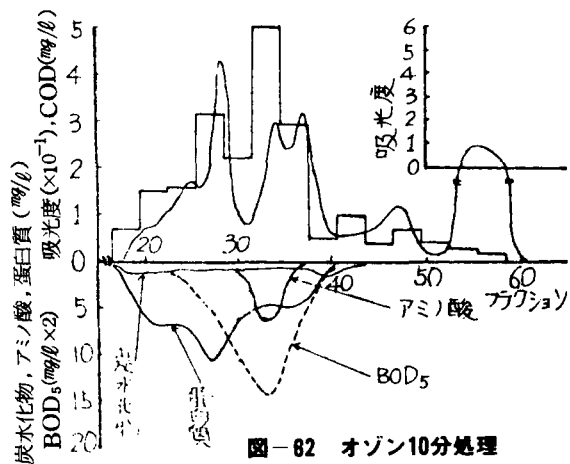


図-82 オゾン10分処理

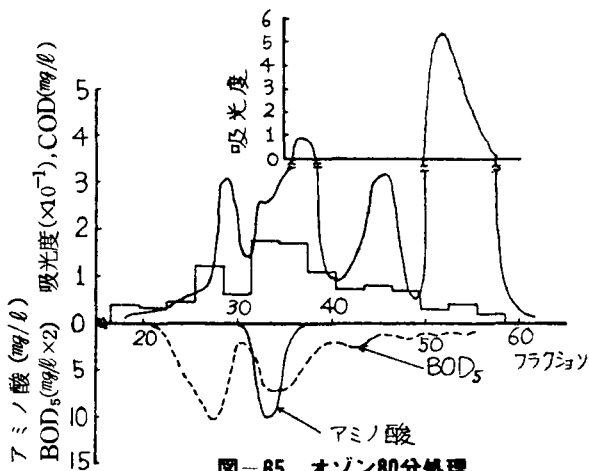


図-85 オゾン80分処理

注 セファデックスG-15による  $0.45\mu$ 以下の有機物ならびに無機物のゲルクロマトグラムである。  
処理に用いたオゾン濃度は  $72.2\text{ mg/l}$ であった。

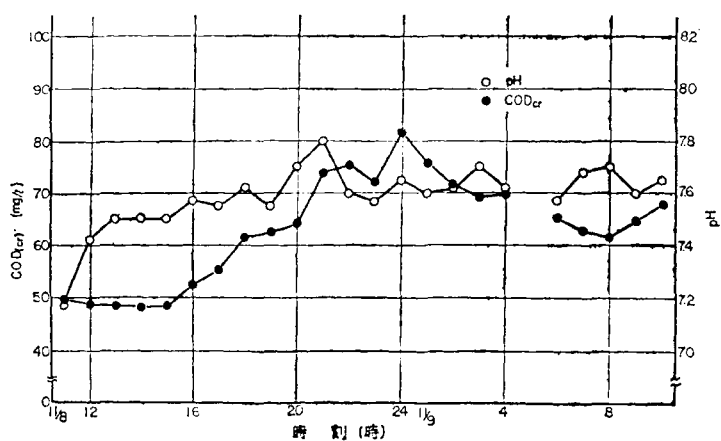


図-86 2次処理水質の日変動

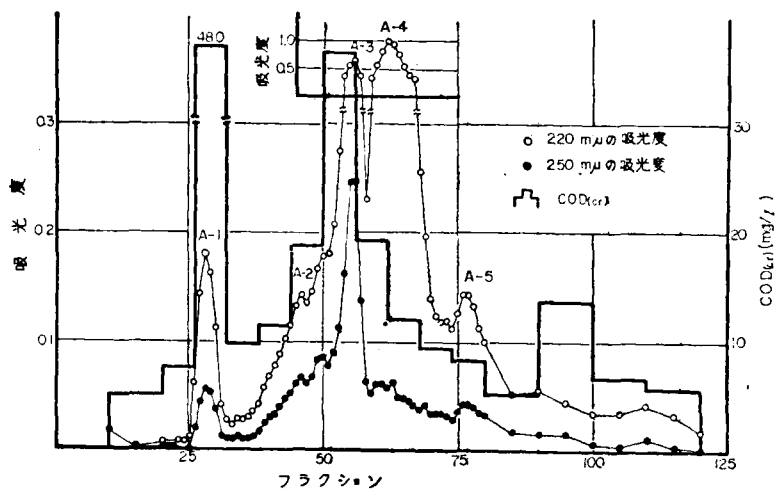


図-87 2次処理水のゲルクロマトグラム

表-11 2次処理水中の有機物のCOD (Cr) 分布

有機物の大きさ サンプル	原 水		No. 5A 濾紙により除去された有機物		No. 5A 濾紙を通過し0.45μミリポアフィルタで除去された有機物		0.45μミリポアフィルタを通過した有機物	
	濃度 (mg/l)	百分率 (%)	濃度 (mg/l)	百分率 (%)	濃度 (mg/l)	百分率 (%)	濃度 (mg/l)	百分率 (%)
10時～15時混合試料	51.9	100	6.0	11.6	9.0	17.3	36.9	71.1
16時～21時混合試料	61.6	100	10.9	17.7	22.9	37.2	27.8	45.1
22時～3時混合試料	74.3	100	7.5	10.1	23.9	32.2	42.9	57.7
22時～3時混合試料	63.2	100	0.6	0.9	9.3	14.8	53.3	84.3
4時～9時混合試料	65.3	100	5.6	8.6	19.7	30.1	40.0	61.3
4時～9時混合試料	54.0	100	—	—	—	—	48.8	90.4

表-12 ゲル濾過した場合の有機物の分布

フランク ション	I (10時～15時)		II (16時～21時)		III (22時～3時)		IV (4時～9時)	
	COD ( $C_r$ ) (mg/l)	百分率 (%)	COD ( $C_r$ ) (mg/l)	百分率 (%)	COD ( $C_r$ ) (mg/l)	百分率 (%)	COD ( $C_r$ ) (mg/l)	百分率 (%)
23～28	0	0	15.0	8.9	18.8	10.5	11.2	6.9
29～34	44.2	21.9	34.9	20.7	50.5	28.2	27.0	16.7
35～40	6.9	3.4	4.2	2.5	7.3	4.1	9.8	6.1
41～46	8.8	4.4	8.6	5.1	6.4	3.6	10.8	6.7
47～52	8.8	4.4	12.2	7.2	14.0	7.8	15.8	9.8
53～58	25.6	12.7	32.5	19.3	28.0	15.6	29.2	18.1
59～64	38.0	18.8	24.3	14.4	31.9	17.8	16.7	10.3
65～70	60.1	29.8	18.2	10.8	15.7	8.8	17.5	10.8
71～76	6.2	3.1	4.2	2.5	5.4	3.0	5.1	3.2
77～82	3.3	1.6	11.7	7.0	0	0	9.0	5.6
83～88	0	0	1.2	0.7	1.1	0.6	2.7	1.7
89～94	0	0	1.4	0.8	0.2	0.1	6.9	4.3

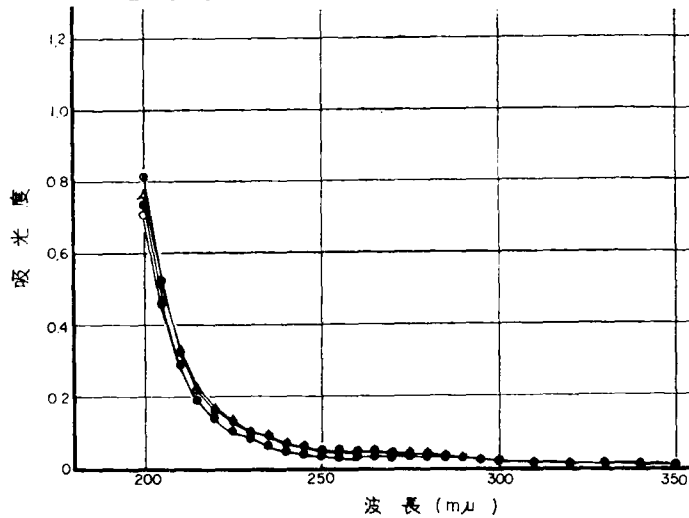


図-68 ピークA-1の吸光度

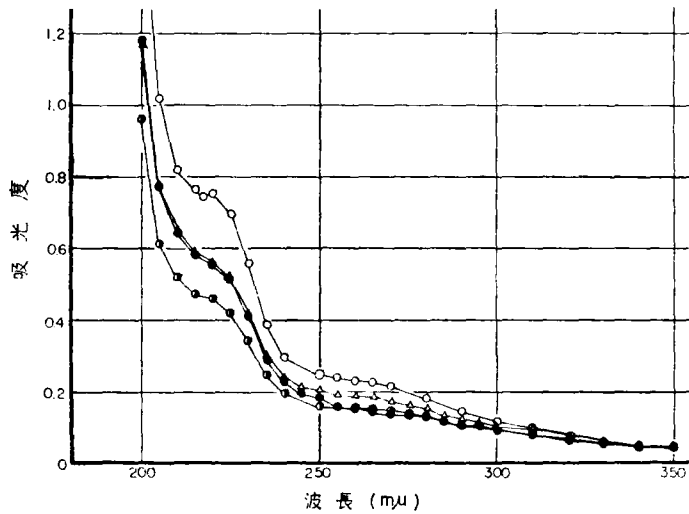


図-69 ピークA-3の吸光度

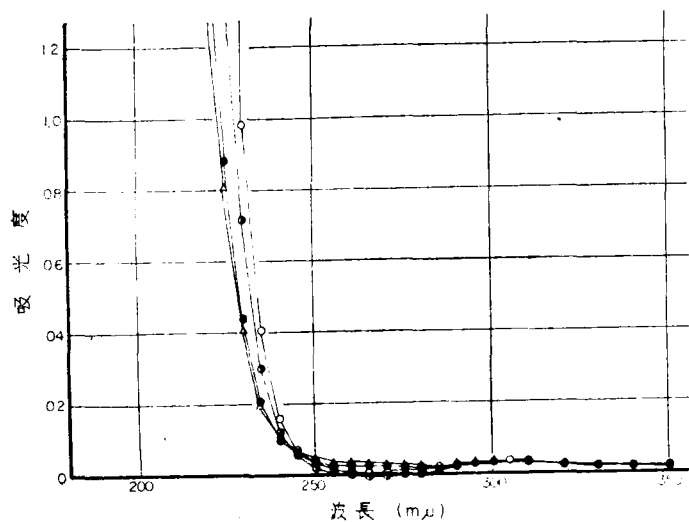


図-70 ピークA-4の吸光度

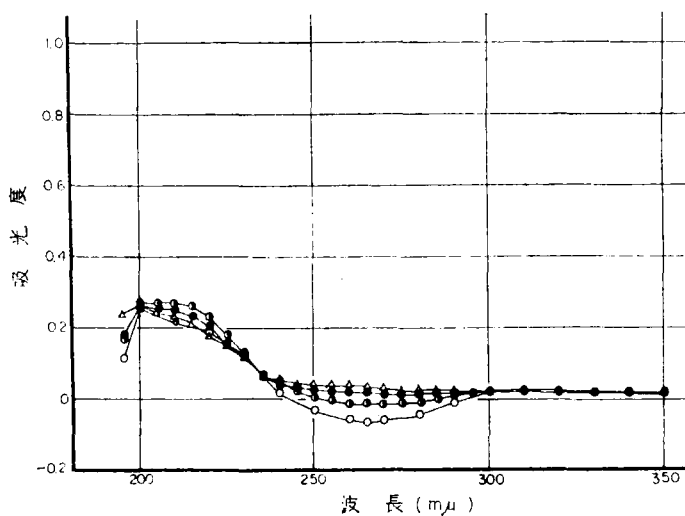


図-71 ピークA-5の吸光度

表-13 ゲルクロマトグラフィーの条件

	カラム I	カラム II
ゲル	セファデックス G-15	セファデックス G-15
ゲルベッドの体積	1093cm <sup>3</sup>	875cm <sup>3</sup>
ゲルベッド寸法	φ40×900	φ40×695
展開液	硫酸カリウムイオン強度 0.025	硫酸カリウムイオン強度 0.1
流速	1.8ml/min	1.8ml/min
Fraction Volume	20cc	20cc
分析したサンプル	図-70を除くすべてのサンプル	図-70のサンプル



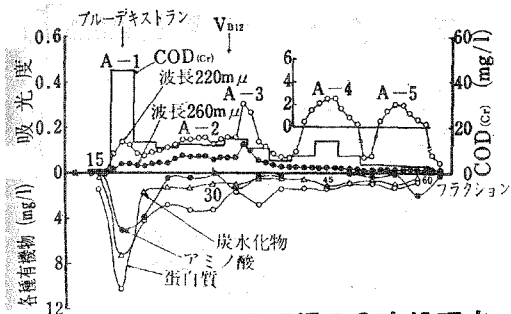


図-72 T 処理場の2次処理水

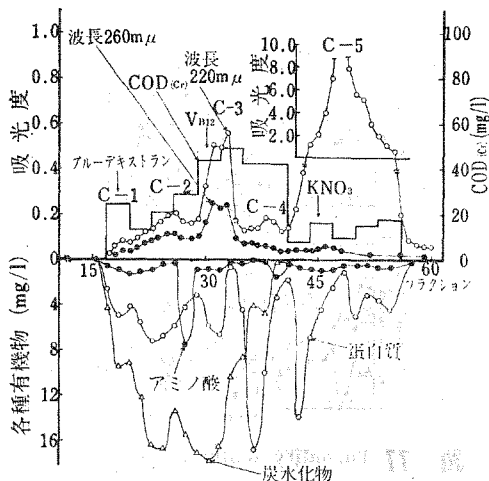


図-73 K 処理場の2次処理水

表-14 2次処理水の組成

	原 水	No.5 A 汚 紙による汚 液	0.45μ メン レンフィルタ ーによる汚液
T 処理場			
COD	44.7mg/l	37.2mg/l	33.1mg/l
アミノ酸	27.2mg/l	14.0mg/l	26.5mg/l
蛋白質	11.5mg/l	9.7mg/l	8.1mg/l
Y 処理場			
COD	39.9mg/l	26.1mg/l	23.3mg/l
アミノ酸	29.9mg/l	33.0mg/l	30.0mg/l
蛋白質	12.0mg/l	9.6mg/l	7.3mg/l
K 処理場			
COD	36.4mg/l	28.0mg/l	26.4mg/l

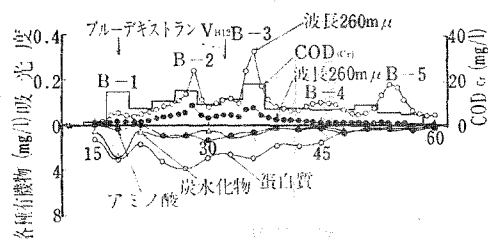


図-74 Y 処理場の2次処理水

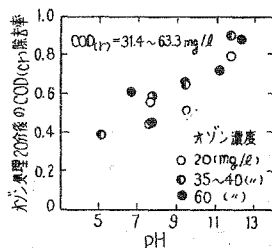


図-75 COD<sub>(Cr)</sub> 除去率と pH (合田ら<sup>46)</sup>)

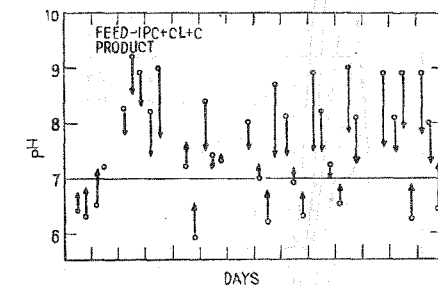


図-76 Change of pH during Ozone Treatment of IPC+CL+C Pretreated Feed (Kirk<sup>47)</sup>)  
 \*IPC=Lime clarified raw wasteWater  
 \*\*CL=Break-point chlorination for ammonia removal  
 \*\*\*C=Activated carbon adsorption

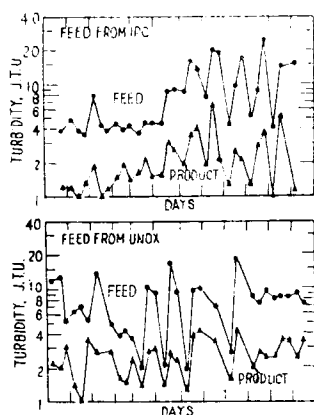


図-77 Turbidity Reduction During Ozone Treatment for IPC and UNOX Pretreated Feeds (Kirk <sup>47)</sup>)  
 \*\*\*\*Oxygen activated Sludge

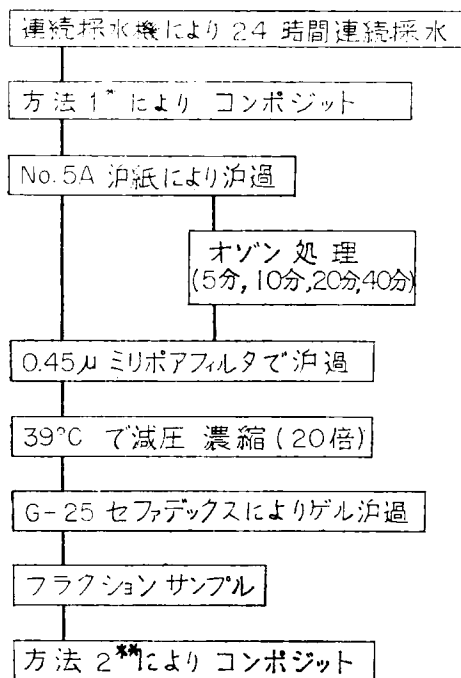


図-78 実験のフローチャート

\* 処理水の COD(Cr) 値により, 4 時~9 時, 10 時~15 時, 16 時~21 時, 22 時~3 時の四つにコンボジットした。

\*\* ゲル濾過による分画後, 吸光度と分画範囲に基づきコンボジットを行った。

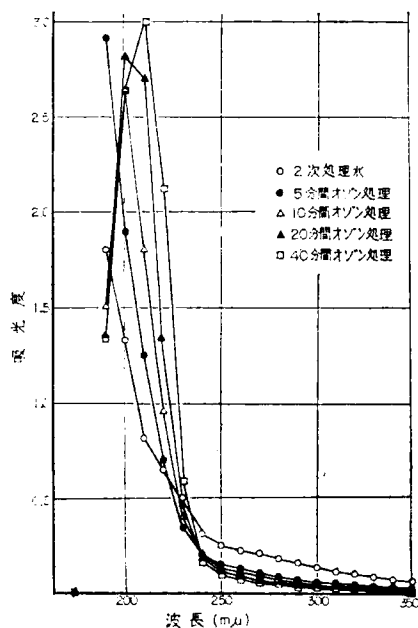


図-79 オゾン処理による吸光度変化

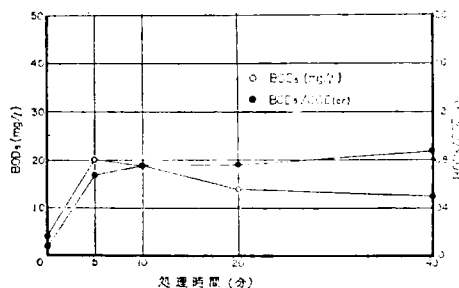


図-80 BOD<sub>5</sub>, BOD<sub>5</sub>/COD(Cr) の変化

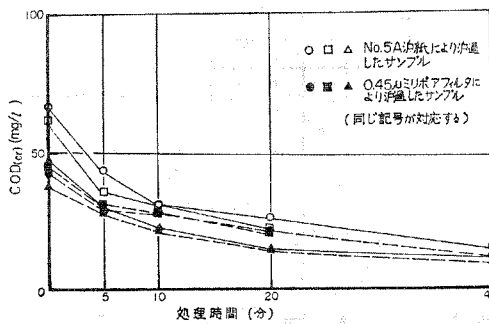


図-81 有機物の大きさによる反応性

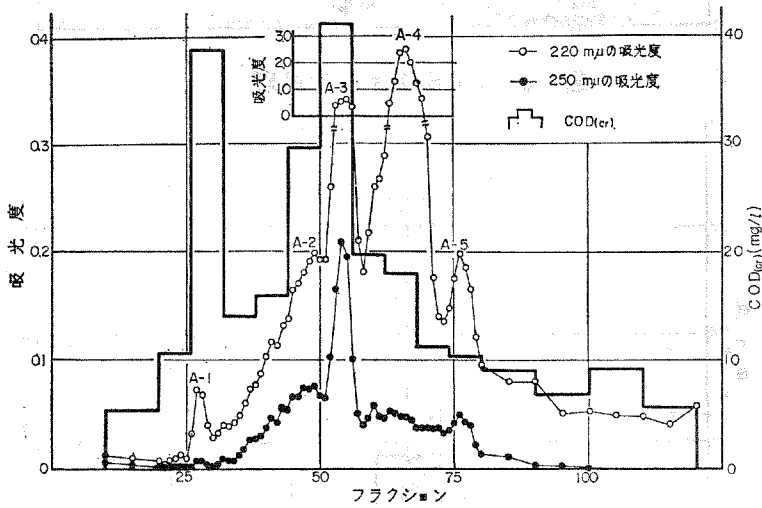


図-82 2次処理水の分画(セファデックスG-25による)

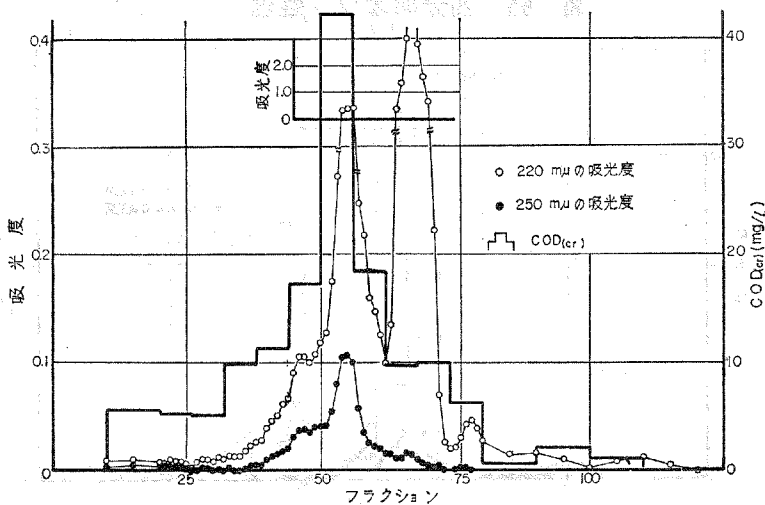


図-83 5分間オゾン処理

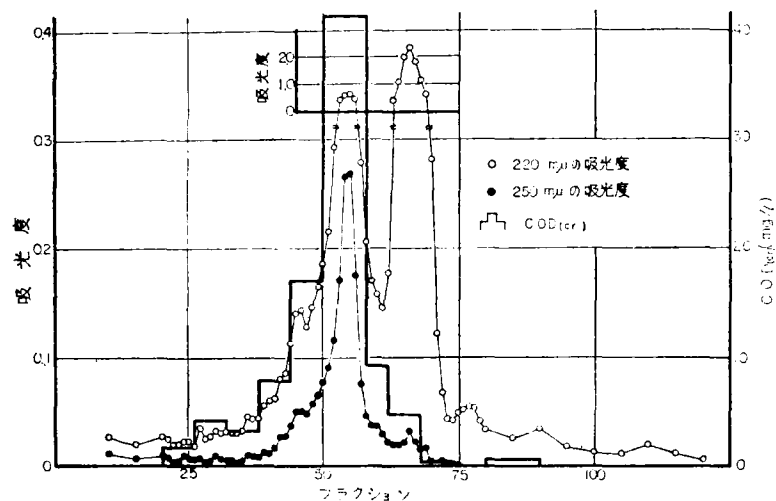


図-84 10分間オゾン処理

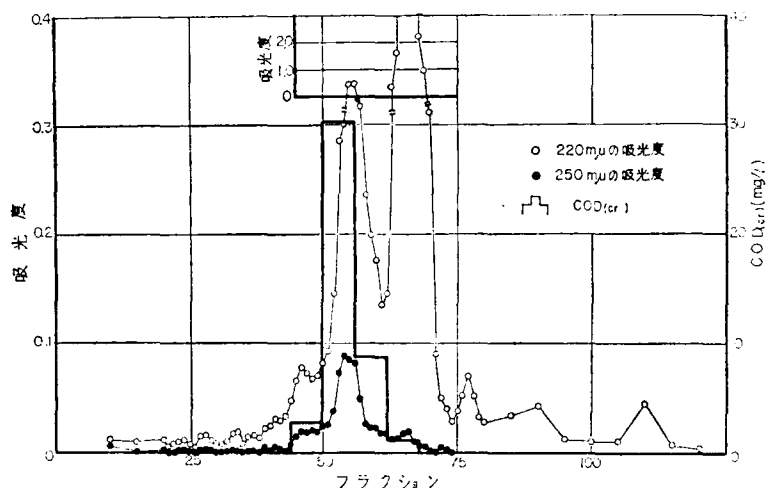


図-85 20分間オゾン処理

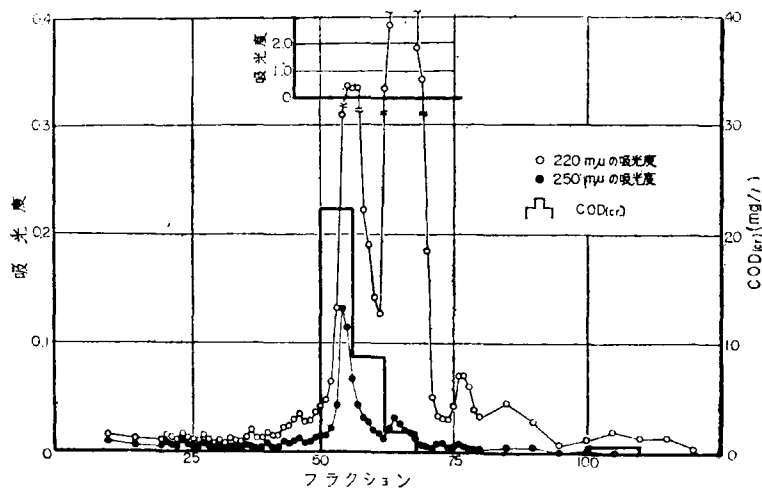


図-86 40分間オゾン処理

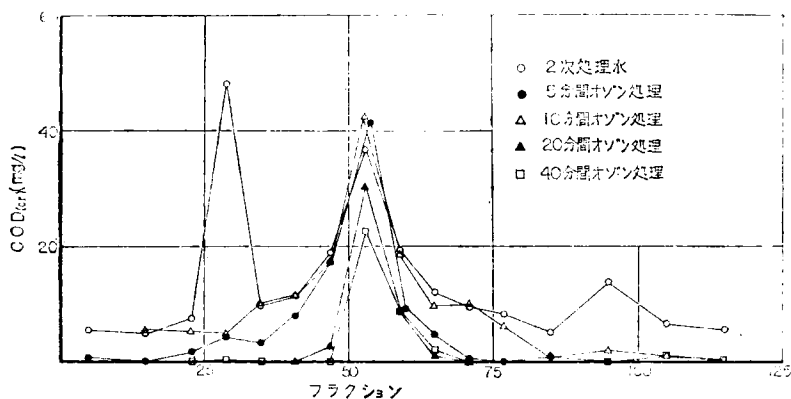


図-87 COD (Cr) の変化

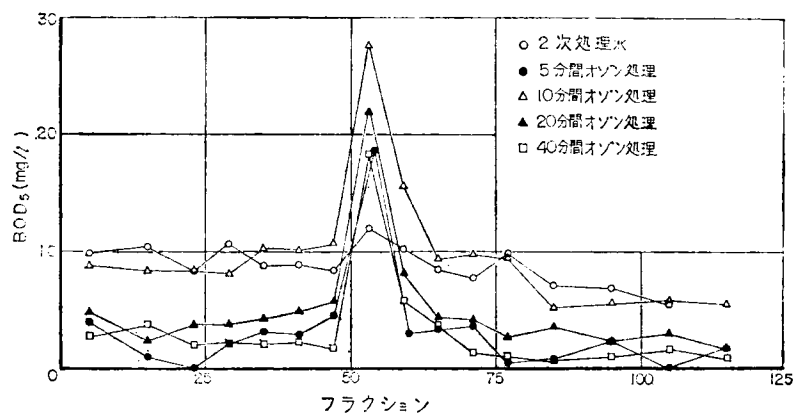


図-88 オゾン処理によるBOD 変化

表-15 ピークA - 3におけるBOD<sub>5</sub>/COD(Cr)の経時変化

処 理 時 間	0 分	5 分	10 分	20 分	40 分
BOD <sub>5</sub> /COD(Cr)	0.329	0.451	0.654	0.725	0.817

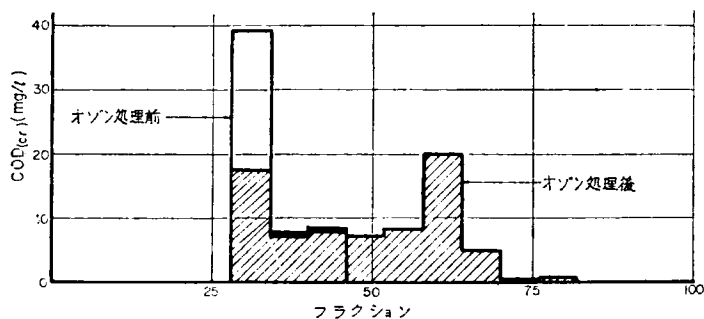


図-89 ピークA - 1前後の物質のオゾン処理

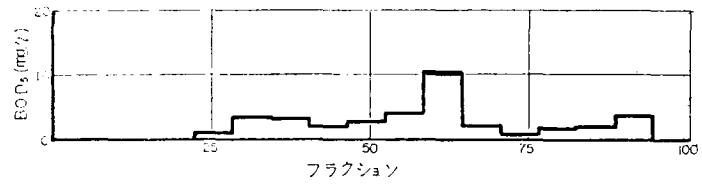


図-90 ピークA - 1 前後の物質のオゾン処理後のBOD<sub>5</sub>

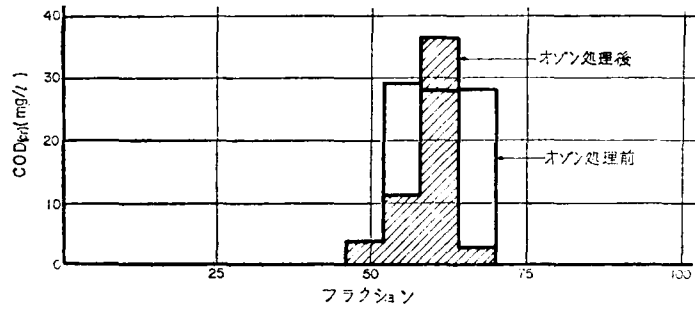


図-91 ピークA - 3 前後の物質のオゾン処理

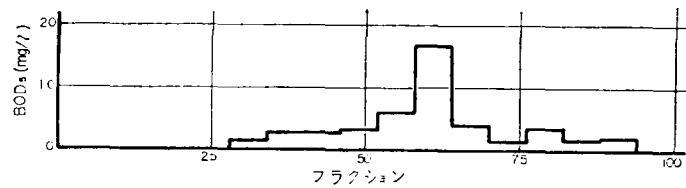


図-92 ピークA - 3 前後の物質のオゾン処理後のBOD<sub>5</sub>

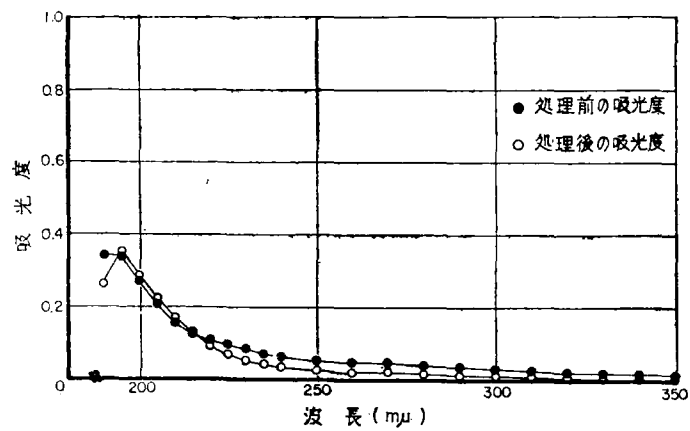


図-93 ピークA - 1 前後の物質のオゾン処理

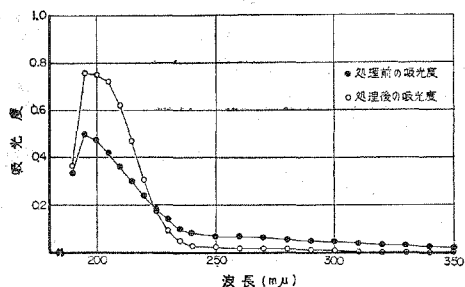


図-94 ピークA-3前後の物質の  
オゾン処理

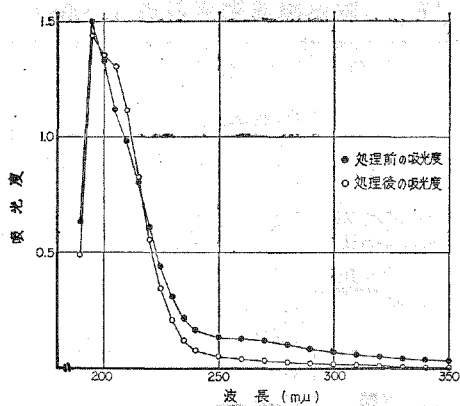
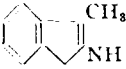


図-95 ピークA-5前後の物質の  
オゾン処理

表-16 し尿および消化処理脱離液の成分(本多<sup>55)</sup>)

	原し尿	脱離液	
		測定値	浄化率
容量比	100.0	79.1	—
色調	青黄褐色	黄茶褐色	—
pH	8.20	8.40	—
蒸発残渣 %	2.612	1.569	39.9
熱灼残渣 %	1.424	1.202	15.2
熱灼減量 %	1.188	0.367	69.1
B O D ppm	121274	2189.8	81.9
有機酸 ppm	6674.5	771.9	88.4
C O D ppm	4304.8	1953.6	54.6
アンモニア性窒素 ppm	3626.2	4016.0	—
総窒素 ppm	4334.7	4113.3	5.1
有機性窒素 ppm	708.5	97.3	86.3

表-17 し尿臭構成物質の例 (武藤ら<sup>57)</sup>)

分 類	名 称	化 学 式	臭 気
メルカプタン類 $C_nH_{2n+1}\cdot SH$ チオエーテル類 $R-S-R'$	(硫化水素)	$H_2S$	腐卵臭
	(アンモニア)	$NH_3$	
	(硫化アンモニウム)	$(NH_4)_2S$	
	(エチルメルカプタン)	$C_2H_5\cdot SH$	強い刺激臭
	(ジメチルメルカプタン)	$(CH_3)_2CH\cdot SH$	
	(ジメチルチオエーテル)	$(CH_3)_2S$	
	(ジエチルチオエーテル)	$(C_2H_5)_2S$	
	(ジブチルチオエーテル)	$(C_4H_9)_2S$	
	(ジフェニールチオエーテル)	$(C_6H_5)_2S$	
	(フォルマリン)	$H\cdot CHO$	ニク、ニラのような悪臭
アルデヒド類 $R\cdot CHO$ インドール類	(メチルアルデヒド)	$CH_3\cdot CHO$	
	(プロピオンアルデヒド)	$C_2H_5\cdot CHO$	
	(ブチルアルデヒド)	$C_4H_9\cdot CHO$	
脂肪酸類 $R\cdot COOH$	(スカトール)		不快な刺激臭
	(ギ酸)	$H\cdot COOH$	
	(酢酸)	$CH_3\cdot COOH$	ふん便のような悪臭
	(プロピオン酸)	$C_2H_5\cdot COOH$	
ケトン類	(酪酸)	$C_4H_7\cdot COOH$	低級脂肪酸は刺激臭
	(アセトアリニド)	$(C_8H_7\cdot CO\cdot NH_2)$	
アミン類	(エチルアミン)	$C_2H_5\cdot NH_2$	腐敗したバター・汗のような臭い
	(メチルアミン)	$CH_3\cdot NH_2$	
	(ジエチルアミン)	$(C_2H_5)_2\cdot NH$	ネズミの小便臭
	(トリエチルアミン)	$(C_2H_5)_3\cdot N$	
フェノール類	(フェノール)	$C_6H_5\cdot OH$	アンモニアのような臭い
	(チオフェノール)	$C_6H_5\cdot SH$	
アルコール類	(ブチルアルコール)	$C_4H_9OH$	魚の腐ったような臭い
	(アミルアルコール)	$C_5H_{11}OH$	
			不快臭
			不快な刺激臭



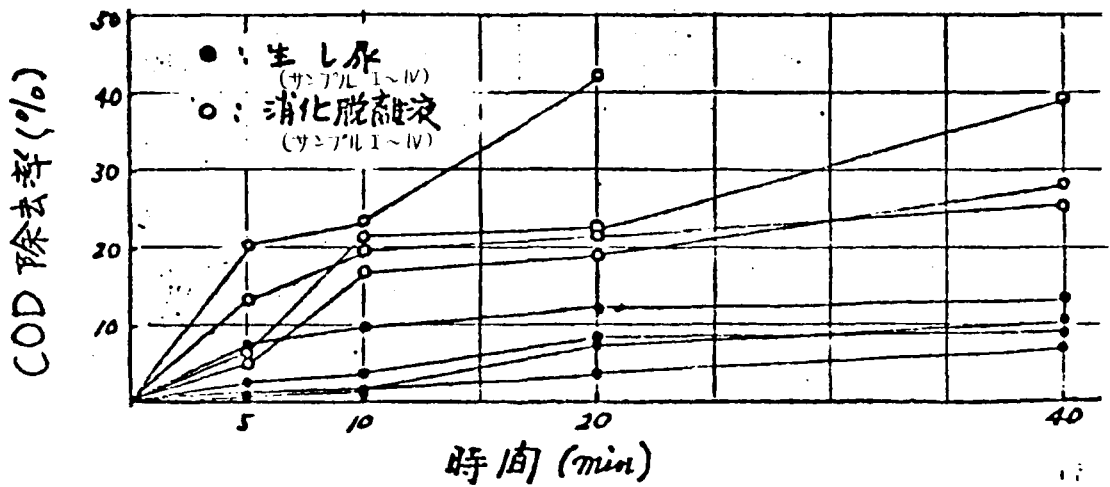


図-96 COD 除去率

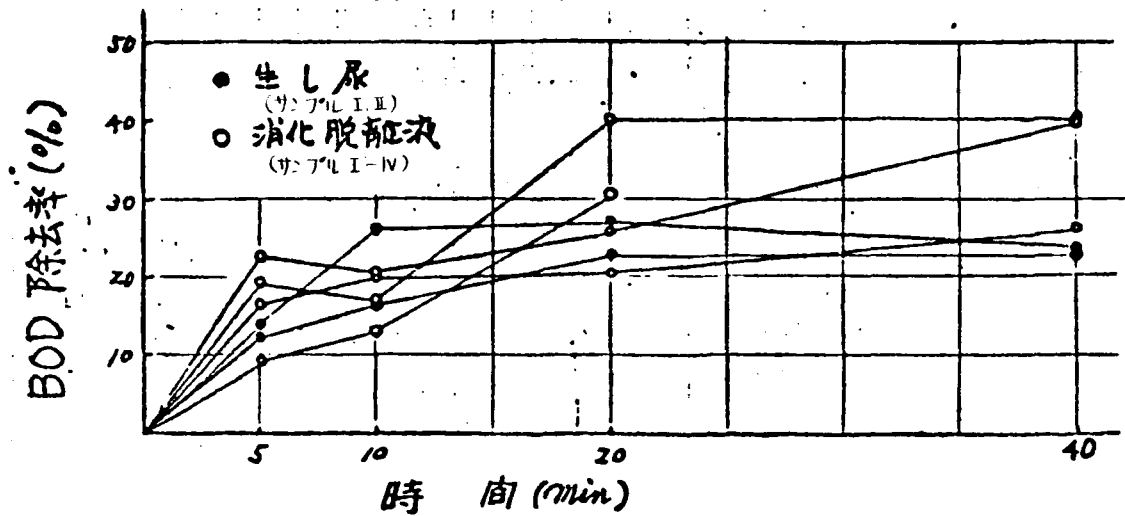


図-97 BOD 除去率

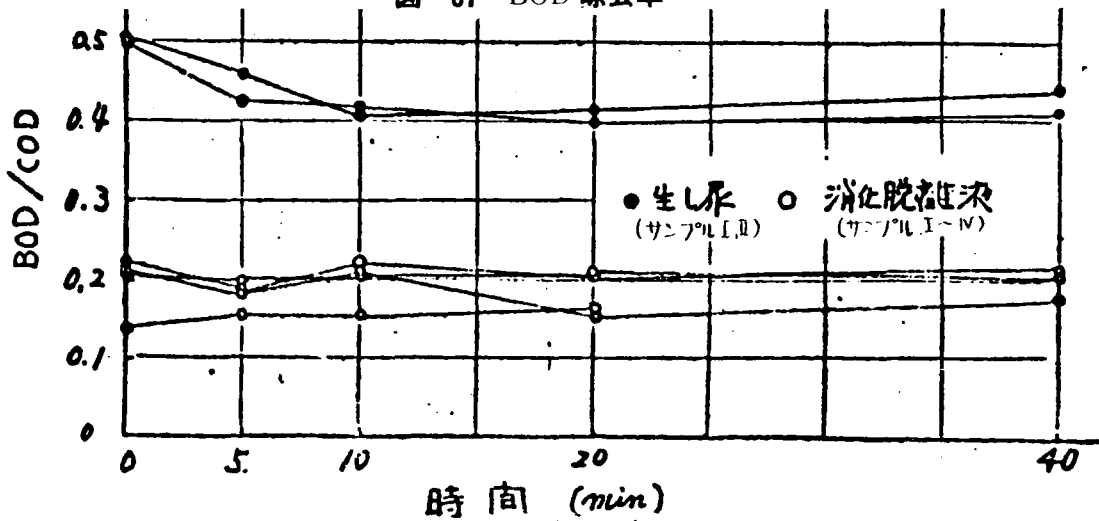


図-98 (BOD/COD) 時間変化

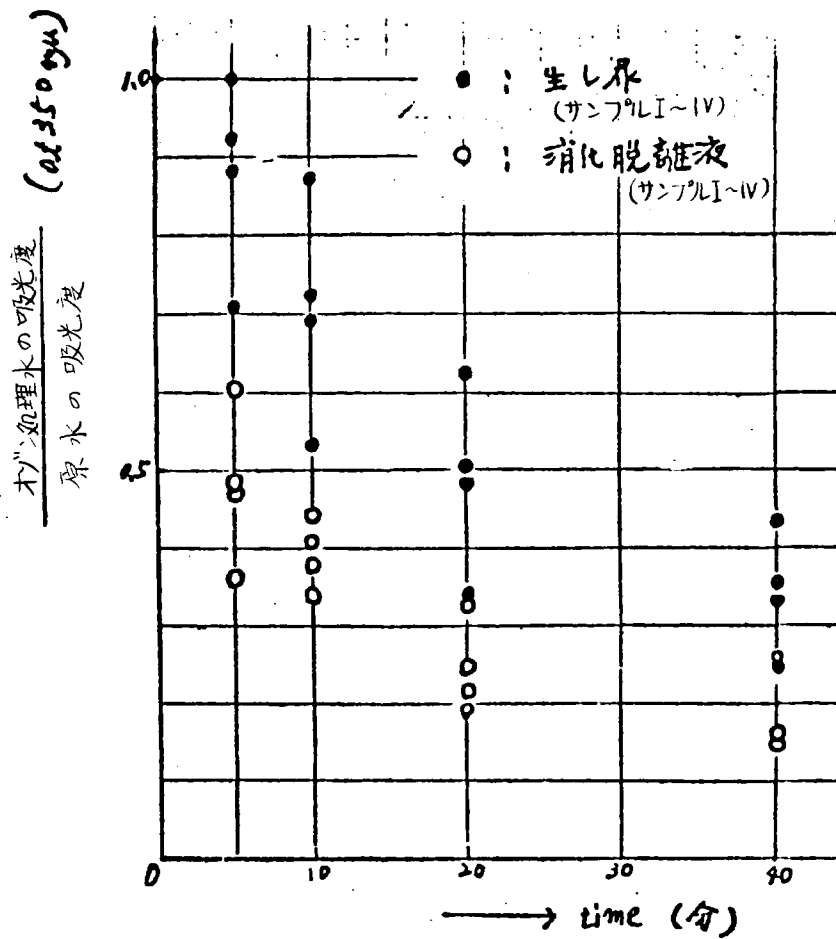


図-99 オゾン処理による吸光度変化

## 第3章 オゾン処理における速度過程に関する2,3の考察

### 第1節 概説

オゾン処理を構成している主要な速度過程には、オゾンの水中への溶解、オゾンの水中での自己分解反応、オゾンによる酸化反応、浮上分離および十分にはその存在がたしかめられてはいないが、オゾン酸化生成物の自動酸化反応やオゾン化ガスによる揮発性有機物の放散などが考えられる。オゾン処理を効果的に行なうためには、これらの個々の現象の正確な把握と、それに基づいた相互関係の解析が必要であるが、現在の研究段階では、個々の現象の把握さえも十分ではない。

本研究においては、以下の諸点について検討を加える。2章で述べた処理特性を考慮した汚水のCOD(cr)除去速度、ならびにオゾンの水中への溶解、オゾンの水中での自己分解反応およびオゾン化ガスによる浮上分離等の各速度過程の検討を行なう。

本章の構成は次のようである。第2節においては、オゾンの水中への吸収と自己分解反応とについて考察する。水中での自己分解反応はオゾン酸化の機構の解明を困難にしている一因であり、他方、溶解度や吸収速度等の水中への吸収に関する事項は、オゾン処理がガス吸収をとまう処理法であることに起因する基本的な課題である。

第3節では、2次処理水を取りあげ、COD(cr)除去速度の定式化を行ない、同時に溶解性有機物が卓越する汚水である2次処理水のCOD(cr)除去速度について検討を加える。

第4節では、沈殿下水のオゾン処理におけるCOD(cr)除去機構を検討する。沈殿下水については、粗大な成分の占める比率が圧倒的に大きく、これらの成分の挙動が処理効率に大きな影響を与える。そこで、粗大な成分の挙動と全体の除去効率との関連に留意して、検討を加える。

第5節では、ゲルクロマトグラム変化の定量化を試み、これを基礎にCOD(cr)除去速度に関し理論的検討を加える。サイズ組成の情報により、処理効果の予測がどの程度行なえるかに留意して考察する。

第6節においては、オゾンの自己分解速度、吸収速度およびCOD(cr)除去速度等の相互関係について検討を加え、これを踏まえ、オゾン処理の操作因子についても考察する。

### 第2節 オゾンの自己分解および水への吸収<sup>44) 62)</sup>

#### 2-1 概説

オゾン酸化の機構を明らかにし、処理に要するオゾン量を算定するためには、酸化に関与する

オゾン量を把握することが必要である。ところが、オゾンは水中においては気相中に比してすみやかに自己分解する。とりわけ高pH領域では、瞬間的とも言えるスピードで分解し、溶存オゾンを検出できないほどである。このために、自己分解速度を十分に明らかにしておかなければ、酸化に関与したオゾン量を十分に把握できない。

pHが高くなるにしたがい急速に大きくなる自己分解速度は、中性よりpHが高くなるにしたがってみかけの溶解度や溶存オゾン濃度の低下をもたらす。これは、pHが中性より高くなると、吸収速度に比して自己分解速度が無視しえなくなることに基づいている。

また、自己分解速度が大きい高pH領域においては吸収速度も大きくなる。これは液境膜におけるオゾンの自己分解が、吸収に影響を与えるものと考えられる。

以上のように、自己分解速度およびこれの影響を大きく受ける溶存オゾン濃度および吸収速度は、オゾン処理の解析においては基本的事項であり、これらの把握を欠かすことはできない。ここでは、上述のような立場から、オゾンの自己分解ならびに水への吸収について文献的考察を中心に考察を加える。

## 2-2 従来の研究<sup>70)</sup>

### 2-2-1 オゾンの自己分解反応<sup>9)</sup>

オゾンの自己分解反応については定性的に論じているものも多く、また、各研究者間で必ずしも十分な一致をみていない。そのため、その全体像はいまだ十分に明らかにされていない。オゾンの自己分解反応は気相に比して液相では急速に進み、その反応式は化学量論的には、



であるといわれているが、実際には多くの素反応が関与しているようである。また、オゾンの自己分解反応速度はpHと温度に大きく依存し、とくにpHの影響は著しい。高いpH領域では瞬間的ともいえる速度で分解し、測定技術の面からの制約により、高いpH領域における自己分解反応速度について論じているものは少ない。種々の研究者によって報告されてきた結果を表-19<sup>45)</sup>に示す。表19に示すように、各研究者間の主張はかなり相違している。実験条件の相違が結果の相違を生みだしている主要な原因であろうと推測されるが、DavisonとHewes<sup>45)</sup>は、実験条件の異なる多くの研究結果を比較的包括的に説明しうる次のような結果を報告している。

Davisonらは、pH 2～8の範囲において実験を行ない、pH 2～4においてはpHに鈍感な2次反応に、pH 6においては1.5～2次反応に、pH 8においてはpHに敏感な1次反応にそれぞれ従うことを見いだした。そして、自己分解反応は、低いpH領域において卓越する比較的pHに鈍感な2次反応と、高いpH領域において支配的であり、 $(\text{OH}^-)^{0.75}$ に比例して変化する1次反応とが並行して生じているのではないかと推論している。Davisonらが求めた速度定数を表-19<sup>45)</sup>に示す。

これまで自己分解反応の機構を中心に述べてきたが、上水の分野でも、残留オゾンが配管系統の腐蝕に関与するため、自己分解速度が数多く測定されてきている。上水は比較的被酸化物が少ないと考えられるが、報告されている結果によると、その影響を無視できないようである。一例として、堀江ら<sup>63)</sup>の結果を図-100に、出口ら<sup>7)</sup>の結果を図-101に示す。とくに、堀江らはpH 7.4以下では2次反応、pH 7.8以上では1.2次反応とみなせることを報告しており、緩衝液中もしくは純水中では、pH 5.8～8.15の範囲内で1.5次反応とみなせる(図-100)ことと比較すると大きく異なっていることに注意を要する。

以上、自己分解反応について述べてきたが、次に、自己分解反応の影響を大きく受けるオゾンの水中への吸収について述べる。

## 2-2-2 オゾンの水中への吸収

オゾンの水中への吸収を表わす特性値としては、以下の2種類の値が存在する。すなわち、ヘンリー定数もしくはS値(分配係数)<sup>64)</sup>のようなオゾンガスと水との気液平衡関係を表わすものと、 $K_G$ (ガス側総括物質移動係数)もしくは $K_L$ (液側総括物質移動係数)のような吸収速度を表わすものとの2種類の値である。この両者は共に前述の自己分解反応の影響を受け、とくにアルカリ性側ではその影響は著しく、中性以下の値と比較すると大きく変化する。以下に、両者の特性を自己分解反応の影響も含めて詳しく検討する。

最初に、気液平衡関係を表わす、ヘンリー定数とS値とについて検討する。オゾンのヘンリー定数の測定値はいくつか報告されている。村木<sup>65)</sup>はpH 7.14の緩衝液に対して

$$H = (0.13T + 2.06) \times 10^3 \quad (3-2)$$

となることを示した。ここに、Hはヘンリー定数(atm/モル分率)であり、Tは水温( $10^\circ\text{C} \leq T \leq 30^\circ\text{C}$ )である。

堀江ら<sup>63)</sup>は純水に対するヘンリー定数を求め、 $10^\circ\text{C}$ 、 $20^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$ で各々 $3.7 \times 10^3$ 、 $4.6 \times 10^3$ 、 $6.0 \times 10^3$ (atm/モル分率)であったことを報告している。そして、これらの値は、条件が異なるにもかかわらず、村木の結果とよく一致することを指摘している。

実用面からは、ヘンリー定数よりもS値を用いるのが便利である。この値は次式で定義される。

$$S = \frac{\text{溶存オゾン濃度 (mg / l-水)}}{\text{オゾンガス濃度 (mg / l-ガス)}} \quad (3-3)$$

S値は温度とともに変化するが、ヘンリー定数と

$$S = 4.55T/H \quad (3-4)$$

ここに T ; 温度( $^\circ\text{K}$ )

H ; ヘンリー定数 ( atm/モル分率 )

なる関係があり、村木の求めた ( 3-2 ) 式を ( 3-4 ) 式に代入すると

$$S = 4.55 T / ( 0.13 T - 33.42 ) \times 10^3 \quad ( 3-5 )$$

ここに T ; 温度 (  $283^\circ\text{K} \leq T \leq 303^\circ\text{K}$  )

となり、上式より S 値を計算できる。ちなみに  $20^\circ\text{C}$  の場合の S 値を求めると 0.286 となり、堀江らが純水に対して求めた 0.290 という値とよく一致する。堀江らは過去の研究報告を整理し、図-102 を得ている。平衡定数と pH との関係もいくつか報告されているが、堀江らは図-103 に示すようなヘンリー定数と pH との関係を報告している。ヘンリー定数におよぼす pH の影響は水温が高くなるとともに大きくなり、 $10^\circ\text{C}$  では pH 9 以上で、 $20^\circ\text{C}$  では pH 8 以上で、 $30^\circ\text{C}$  では pH 7 以上でヘンリー定数は大きくなる。このことより、pH 上昇による自己分解反応速度の増加が、平衡関係に大きく影響を与えることがうかがえる。

つぎに吸収速度について述べることにする。吸収速度を表わす値としては、 $K_G$  と  $K_L$  が測定されている。池畑ら<sup>66)</sup> はシアン溶液中へオゾンを通気し溶液中のオゾンは存在しないものと考え、

$$\frac{dw}{dt} = K_G a P \quad ( 3-6 )$$

ここに w ; オゾン吸収量 ( kg-mol /  $\text{m}^3$  )

t ; 時間 ( hr )

P ; オゾンの分圧

a ; 単位容積あたりの気液界面積 (  $\text{m}^2 / \text{m}^3$  )

なる式から  $K_G$  を求めている。結果を図-104 に示す。この結果から pH 12 以上では  $K_G$  は急速に増大し、pH 6 以下では急速に減少することがうかがえる。また、ガス流量が  $0.3 \sim 0.7 \text{ l/min}$  で、オゾン濃度が  $10 \sim 40 \text{ mg/l}$  であるとき、 $K_G$  の値は変化しないことを報告している。

$K_L$  については村木<sup>65)</sup> が報告している。彼は、

$$\frac{dc}{dt} = K_L a ( C^* - C ) \quad ( 3-7 )$$

ここに C ; 溶存オゾン濃度

$C^*$  ; 飽和溶存オゾン濃度

を用いて  $K_L$  を求め、図-105 に示すような結果を得ている。しかしながら、高い pH 領域では、自己分解反応の影響を無視しえなくなり、図-105 に示す  $K_L$  には自己分解反応の影響も含まれている。

ところで、 $K_G$  と  $K_L$  との間には、

$$K_L = K_G H \quad (3-8)$$

なる関係があるが、池畑らが求めた  $K_G$  と村木が求めた  $K_L$  とを自己分解反応の影響が小さいと考えられる中性付近で比較すると、2倍以上  $K_G$  の値が大きくなっている。瞬間的不可逆反応を伴うガス吸収の式は、 $A + B \rightarrow Q$  なる反応が生じるとき、

$$N = \{ P + SC_B/H \} / \{ 1/k_G + 1/Hk_L \} \quad (3-9)$$

となり、 $k_G$ 、 $k_L$ 、 $H$ が、純水の場合と、池畑らの実験条件下とは異なることに留意が必要ではあるが、

$$1/K_G = 1/k_G + 1/Hk_L \quad (3-10)$$

とおくと、上式は

$$N = K_G \{ P + SC_B/H \} \quad (3-11)$$

ここに、 $S$ ；液中における  $B$  と  $A$  との拡散係数の比

$$(k_{BL}/k_{AL})$$

$N$ ；単位面積あたりの吸収速度

と表わされる。<sup>67)</sup>それゆえ、池畑らが求めた  $K_G$  には、 $SC_B/H$  の影響が含まれており、上述のような結果になったと考えられる。

吸収特性の研究は、液相のオゾン処理においては必ず伴うガス吸収過程を解明するための基礎的研究である。それにもかかわらず、この面の研究報告は数少ない。

以上、自己分解反応ならびに、水中への吸収について文献的に検討してきた。自己分解反応については、各研究者間での結果の一致が十分でなく、また水中への吸収については、研究報告は数少ないことが明らかになった。そこでこれらの問題について実験的検討を行なった。その結果について次項以下において述べる。

### 2-3 実験目的と実験方法

オゾンの自己分解反応は、オゾン濃度の測定、オゾン量の収支、オゾンの水中への吸収速度、処理効率などに影響を及ぼす。そこで、自己分解反応に関し、容器壁面の影響、pHおよび温度の影響、オゾン量の収支に及ぼす影響ならびに吸収速度に及ぼす影響について検討を加えた。

実験はバッチ式と連続式装置中との2方式で行なった。バッチ式実験の方法は次のようである、

クールニクスで温度調節をし、表-20に示す緩衝液でpH調節した純水にオゾンが飽和値に達するまでオゾンを吸収させ、一定時間間隔でもって試料を採取し、溶存オゾン濃度を測定した。測定法は Standard Methods の残留オゾンの測定法に準じて行なったが、オゾンが自己分解することを考慮して、溶液の一定量をそのまま KI 溶液中に注入し、遊離したヨウ素量を測定した。

なお、容器には硬質カリガラス性のメスシリンダーを用いた。

連続式接触塔を用いて行なった実験には、次のような方法を用いた。接触装置については図-106に示す。溶媒としては水道水を用い、 $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ にクールニクスで温度調節した。pH調節については、高いpH域については水酸化ナトリウムで、中性付近については、リン酸2水素カリウムとリン酸水素2ナトリウムで、低いpH域については、硫酸で調節した。オゾンを吸収した液のpHはあまり変化せず最大0.4程度の変化であった。発生オゾン濃度、排気オゾン濃度はStandard Methodsの残留オゾン濃度測定法に準じて測定を行なった。装置から流出する水中の溶存オゾン濃度の測定は、バッチ式の場合と同じ方法を用いて行なった。なおオゾンの収支をとる際、パイプ系統で消失するオゾン量が無視しえないことがわかったので、発生オゾン濃度とパイプ中での消失量との比を求め、その比よりパイプ中で消失するオゾン量を各運転操作に対して求めた。発生量よりパイプ中で消失する量をさし引き、装置へ送入されるオゾン量を算定した。装置へ送入された量からガスの状態で排出されるオゾン量および吸収され溶存オゾンとして排出されるオゾン量をさし引いて、装置中で自己分解量を算定した。この実験においては、ガス流量は $15 \ell/\text{min}$  ( $1 \text{ kg}/\text{cm}^3 \text{ G}$ )、液流量は $0.36 \ell/\text{min}$ であり、実験を通して変えなかった。

## 2-4 実験結果および考察

### 2-4-1 オゾンの自己分解に対する容器壁面の影響

オゾンの気相での分解においては器壁反応がおこり、これは均一反応と分離しがたいと言われており、この器壁反応は気相の場合硬質カリガラスの場合も生じることが確かめられている。<sup>68)</sup>

そこで、自己分解実験を行なうに先立って、溶存オゾンの自己分解に対して、器壁がどのように影響を検討したのが、図-107である。壁面の影響は顕著には表われていないが、幾分存在するようである。しかしながら、径が約5cm以上になるとほとんど差異は検出できない。体積に対する壁面積の比では、 $1 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 前後以下の値を有する容器を用いて測定を行なうのが適切である。以後においては、この結果をふまえて実験を行なった。

### 2-4-2 自己分解反応速度のpHならびに温度に対する依存性

図-108は $20^{\circ}\text{C}$ における、自己分解反応速度をpHをパラメータとして濃度百分率で表わした図である。オゾンの自己分解反応の反応次数は、文献考察で明らかにしたようにpHにより変化する。そのため、半減期は初期濃度に依存し、図-108ではpHによって自己分解反応速度が大きく異なることを示すにとどめる。中性からアルカリ性へpHが変化するにしたがって自己分解反応速度が急速に大きくなるようすがうかがえよう。

図-109～図-112は各pH領域における自己分解反応の次数の適合性と、各次数における速度定数を示す。各実験値が直線関係にあれば、それぞれ2次、1.5次ならびに1次とみなせる。図



からpH 1.2～4.6における自己分解反応に対する次数は2次、pH 5.4～7.9では1.5次、ならびにpH 9.6では1次とみなせることがうかがえよう。これらのことは、Hewes らの結果と同じ傾向である。

しかしながら、1次反応と2次反応との並発反応が生じているとするならば、2次反応が卓越している低pH領域でも残留オゾン濃度が低くなると、一次反応の寄与が大きくなり、2次反応と想定した場合よりも分解速度が早くなることが予想され、初期濃度にも依存すると考えられる。なお、前述の仮定は、残留オゾンが問題となるような場合には、安全側に作用すると思われる。

自己分解については、多くの研究者間での不一致も大きい。低pHでは2次、中性付近では1.5次、高pHでは1次反応で説明しうようである。しかしこのように、pHによって速度が異なる点についてはさらに検討を要する。

つぎに、pH 7.1およびpH 9.6における自己分解反応速度定数（図-111 図-112）より、アレニウス・プロットしたのが図-113である。どちらの場合も活性化エネルギーは10℃～27℃の範囲内では、4.6Kcal程度であった。

#### 2-4-3 連続式接触装置内での自己分解実験

連続式接触装置において、自己分解反応速度の変化がどのように表われてくるかを示したのが、図-114である。pHが8以上になると自己分解量は直線的に増加し、pH12では約40%が自己分解する。このことよりpH 8以上ではオゾンの物質収支の際に無視しえないことがうかがえよう。なお、低いpH領域における約5%の自己分解は、装置壁面による分解の寄与が大きいものと考えられる。なお、このときの実験条件は、接触槽容量 1.65 ℓ，ガス流量 1.5 ℓ/min，液流量は 0.36 ℓ/min，水温 20℃であった。

ところで、上記の実験条件下では、ガスホールドアップは、150 cc 程度であるので、ガスの滞留時間は6秒程度である。飽和水蒸気圧下のオゾンの自己分解はきわめてゆるやかであり（図-115），気泡の滞留時間は短時間であるので、気泡中では自己分解するとは考えられない。それゆえ、オゾンの自己分解反応は主として水中ではなされていると推測される。

ところで、オゾンの吸収速度Nは、次式で表わされる。

$$N = K_G (C_g - C_g^*) \quad (3-12)$$

ここに、 $C_g$ ；オゾンのガス中での濃度

$C_g^*$ ；液体中のオゾン濃度をそれと平衡なガス側濃度に換算した値

$K_G$ ；ガス側基準総括物質移動係数

自己分解の影響がガス吸収において無視できない高pH領域においては、実験結果および文献的

考察から、自己分解反応はオゾン濃度の1次で進行すると考えられる。この条件下で、液境膜内での自己分解反応を考慮すると、

$$N = \beta k_L [C_i - C_L / \cosh \gamma] \quad (3-13)$$

$$\gamma = \sqrt{k_d D_L} / k_L \quad (3-14)$$

$$\beta = \gamma / \tanh \gamma \quad (3-15)$$

ここに、 $C_i$  ; 液ガス接触面における液側オゾン濃度

$C_L$  ; 液本体におけるオゾン濃度

$k_L$  ; 液境膜物質移動係数

$D_L$  ; 液境膜中でのオゾンの拡散係数

$k_d$  ; 自己分解反応の速度定数

と表わされる。<sup>70)</sup> これらの2つの吸収速度式は、同一の過程を表わしたものであるから

$$K_G (C_g - C_g^*) = \beta k_L [C_i - C_L / \cosh \gamma] \quad (3-16)$$

となり、 $K_G$  には、自己分解の影響が包括されている。

また、装置内のガス相、液相のそれぞれの流動状態に対して近似的に次の仮定が成立する。

- 1) ガス側の流れはピストン流れである。
- 2) 液相の流れは完全混合槽とみなせる。

上述の仮定のもとでは、次の2つの式が成立する。まず、オゾン濃度は低いので、オゾンの吸収によるガス流量の変化は無視すると、

$$G(C_{g\text{in}} - C_{g\text{out}}) = LC\ell + kV(1 - \varepsilon)C\ell \quad (3-17)$$

$$\text{すなわち、} C\ell = G(C_{g\text{in}} - C_{g\text{out}}) / \{L + kV(1 - \varepsilon)\} \quad (3-18)$$

ここに、 $L$  ; 液流量

$G$  ; ガス流量

$C\ell$  ; 溶存オゾン濃度

$V$  ; 装置の容量

$\varepsilon$  ; ガスホールドアップ

が成立する。

また、ガス吸収速度は、次のようになる。

$$G(C_{gz} + \Delta z - C_{gz}) = -A \cdot \Delta z \cdot K_G^a (C_{gz} - C_{gz}^*) \quad (3-19)$$

ここに、 $C_{gz}$ 、 $C_{gz} + \Delta z$  ; それぞれ  $z$ 、 $z + \Delta z$  におけるガス中のオゾン濃度

$A$  ; 装置断面積

上式より、次の微分方程式が導き出される。

$$dC_g z / dz = -\frac{A}{G} K_G^a (C_g z - C_g^*) \quad (3-20)$$

これを次の初期条件を用いて積分すると、

$$\begin{aligned} \text{初期条件 ; } z=0 \text{ で } C_g z &= C_g \text{ in} \\ C_g z &= (C_g \text{ in} - C_g^*) e^{-\frac{A}{G} K_G^a z} + C_g^* \end{aligned} \quad (3-21)$$

となる。接触装置の高さをHとすると、 $Z=H$ において、 $C_g z = C_g \text{ out}$ とすると、

$$C_g \text{ out} = (C_g \text{ in} - C_g^*) e^{-\frac{A}{G} K_G^a H} + C_g^* \quad (3-22)$$

となり、これを $K_G^a$ について解くと、

$$K_G^a = -\frac{G}{AH} \ln \frac{C_g \text{ out} - C_g^*}{C_g \text{ in} - C_g^*} \quad (3-23)$$

となる。また、自己分解反応の速度定数は(3-18)式より

$$k_d = \frac{G(C_g \text{ in} - C_g \text{ out})}{C_e V(1-\mathcal{E})} - \frac{L}{V(1-\mathcal{E})} \quad (3-24)$$

となる。

前記の3-23式と3-24式に基づき、 $K_G^a$ ならびに $k_d$ を求めると図-116および図-117のようになる。図-116より、pH上昇にともない、 $K_G^a$ が急速に大きくなる様子がうかがえよう。この場合ガス流量は一定であるので、 $K_G$ の変化を表わしていると考えられ、pH9付近とpH12.5付近とでは、 $K_G$ は約2倍程度異なるようである。図-117より、自己分解反応の速度定数 $k$ が、pHの上昇に従い、急速に大きくなる様子がうかがえる。pH9付近とpH11付近とでは30倍程度異なるようである。

### 第3節 2次処理水のオゾン処理に関する速度論

#### 3-1 概説

2次処理水をオゾン処理する目的には、有機物の除去、質変換、脱色・脱臭、殺菌などが考えられ、これらの目的に応じて処理時間、オゾン濃度、注入率などが異なってくると考えられるが、ここでは、オゾン処理のごく限られた使用目的だけに着目するのではなく、できるだけ多くの目的に対して適用できるように、実用性の比較的乏しい領域における処理の検討も含め、オゾン処理における速度過程に関して検討を試みる。

オゾン処理を構成している速度過程には、前にも述べたように、オゾンの自己分解、水中の各種成分との反応、オゾン化ガスの吸収等が考えられるが、ここでは、主として有機物の除去について述べることにする。

従来より、オゾン処理は殺菌法として上水の分野で用いられており、そのため殺菌に関しては速度式の定式化も進んでいるようである。しかしながら、汚水にオゾン処理を適用しようとする試みの歴史は浅いので、有機物の除去を定量的に表現しようとする試みは乏しく、以下のような例が見うけられるのみである。

B. S. Kirk<sup>47)</sup>は、石灰により生下水を凝集沈殿処理した後オゾン処理し、COD(cr)除去をつぎのようなモデルで表現しようと試みている。

$$\frac{dc}{dt} = -K_1 C \quad (3-25)$$

$$\frac{dc}{dt} = -K_2 C [O_3] \quad (3-26)$$

ここに  $C$  : COD(cr)

$K_1, K_2$  : 反応速度定数

$[O_3]$  : 溶存オゾン濃度

彼らによれば、反応速度定数 $K_1, K_2$ は一定ではなく、図-118のようにオゾン処理の初期における $K_1, K_2$ 値とCODの残存率が30%になった時点でのそれとを比較すると、後者は前者の $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{20}$ に減少する。

このように反応速度定数が一定ではなく時間と共に変化することは、つぎのように考えられよう。2次処理水のような多成分系をオゾン処理すると非常に複雑な反応が生じるにもかかわらず、全体のCOD(cr)のみを用い、全体のCOD(cr)に関する1次反応によって表現しようとしたために、速度定数にしわよせが生じたものと考えられる。

このように、オゾン処理によるCOD(cr)除去過程のモデル化は不十分であるので、まず、3-2においてCOD(cr)除去速度式の定式化を行なう。つぎに、3-3において、各種2次処理水のCOD(cr)除去速度を、定式化したCOD(cr)除去速度式に基づいて解析する。最後に、3-4において、各種2次処理水の速度定数の値と、ゲルクロマトグラムとの関係について考察を加える。

### 3-2 COD(cr)の除去過程のモデル化<sup>71)</sup>

ここでは、ゲルクロマトグラムの変化から、マクロなCOD(cr)除去過程のモデル化を試みる。ゲルクロマトグラム変化の検討は半定量的段階にとどめ、マクロなCOD(cr)除去過程に重点を置いて検討を加える。

#### 3-2-1

オゾン処理実験装置ならびに処理条件は第2章と同様であった。サンプリングは、円筒の途中

に取りつけられたサンプル採取口より所定の時間間隔で行った。

処理に供した試料は、京都市内の公共下水道の終末処理場における、2次処理水を1時間間隔で24時間採取し、COD(cr)値を基準にして四つの時間帯に分けて、等量ずつコンボジットしたものを用いた。

なお、オゾン処理に供する前に浮遊物質を除去する意味で、東洋ろ過膜5A(平均孔径 $3.8\mu$ )でろ過を行った。

測定項目はCOD(cr)(Standard Methodsの希サンプルに対する変法; $\frac{2}{5}$ 法)ならびに発生・送入・排出の各オゾン濃度(Standard Methods 準拠)であった。なお送入オゾン濃度は、パイプ中で消失するオゾンが存在するので、発生オゾン濃度と送入オゾン濃度との関係をあらかじめ求めておき、発生オゾン濃度より算出した。

なお、有機物を含む水溶液中のオゾン濃度の測定には多くの困難がともない、また次のような理由もあってここでは溶存オゾンのかわりに送入オゾンを用いて解析を進めた。純水の場合には、オゾンの水への吸収に関して、ヘンリーの法則が成立することが確かめられており、<sup>65)</sup> また、 $K_L^a$  (液側基準総括物質移動容量係数)を酸化反応や自己分解反応に比して大となるように実験条件を整えれば、溶存オゾン濃度はオゾン処理のごく初期を除けば、送入オゾン濃度に比例した一定値に保てると考えられる。加えて、実験に採用した条件下で、純水への吸収実験を行なうと、オゾン接触の初期において飽和濃度に近くなることが確認されていることなどによる。

水質の把握においては、全体のCOD(cr)にとどまらず、ゲルクロマトグラフィーを用いて分析を行った。ゲルクロマトグラフィーの条件は表-21に示す。

### 3-2-2 COD(cr)除去速度の定式化

図-119に実験結果を示す。オゾン処理に供した試料のCOD(cr)値は、 $41.2 \sim 74.2 \frac{mg}{\ell}$ であり、また、各試料のゲルクロマトグラムは、すべて図-120に示すような高分子側のピーク(A-1)と低分子側のピーク(A-3)との2つのCOD(cr)のピークを示した。

図-119からうかがえるように、少なくともこの程度のCOD(cr)濃度の変動幅ならびに、図-120に示されるようなゲルクロマトグラムを有する2次処理水に対しては、残存率という無次元量で、COD(cr)除去過程を整理できるようである。

このことより、COD(cr)除去速度を、COD(cr)濃度に関する一次の形で表わすことができるようである。

ところで第2章で述べたように、浮遊物質ならびに高分子側のピークを構成する有機物は、オゾン処理の初期にすみやかに分解、除去され、一部は低分子側のピークへ移行する。他方、低分子側のピークを構成する物質は、浮遊物や高分子側のピークを構成する物質と比較して、酸化・

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} \text{無機物}$$

$$A \xrightarrow{k_1} \text{無機物}$$

COD( $\text{cr}$ )除去反応に関し、上述の結果ならびに仮定を用いると、次のような式をみちびくことができる。

$L = A + B$  ( 3 - 30 )

ここに、
$$\alpha = \frac{\{ (1-\rho) k_1 - k_2 \} A_0}{(k_1 - k_2) L_0} \quad (3-32)$$

$A_0$  および  $L_0$  は初期値を表す。

となる。ところで、 $\alpha$  はオゾン濃度や処理時間に無関係な、水中成分によって決まる定数であると考えられるから、3-31式で表されるような現象が実際に生じているならば、COD 除去の過程は2つの領域に分けることができるはずである。そして  $k_1 > k_2$  なる条件下では、 $k_2$  に律速される領域が存在し、その領域から  $O(t) = O$  に外そうすることにより、 $1 - \alpha$  が求められる。

図-119 に示したデータを用い、上述の方法により  $1 - \alpha$  を求めたのが図-121 である。図-121 より  $\alpha \cong 0.4$  となることがうかがえる。ここで注意しなければならないのは、40分処理の場合には、COD(cr) 除去の過程が、さらに速度が遅い反応によって律速されるもう一つの領域に区分できることである。このような領域が現われるのは、本実験においては、COD(cr) 残存率が30%程度以下になった段階であった。

つぎに本実験データから、速度定数を求めると次のようになる。ここで、溶存オゾン濃度ではなくて、送入オゾン濃度を測定しているので、 $k_1 S$  ならびに  $k_2 S$  という形で速度定数を求めた。ここに、 $S$  は平衡溶存オゾン濃度 ( $\text{mg}/\ell$ ) / 送入オゾン濃度を表わす。

$k_2 S$  については図-122 に示す。 $k_2 S$  の平均値は  $3.4 \times 10^{-4}$  ( $\frac{\ell}{\text{mg}} / \text{min}$ ) であった。 $k_1 S$  については、データ不足のためオーダーしかわからず、 $10^{-2}$  ( $\frac{\ell}{\text{mg}} / \text{min}$ ) のオーダーであった。

ところで、 $\rho$  の値は次のように求まる。 $k_1$  と  $k_2$  とで、 $10^2$  程度オーダーが異なることから、 $k_2$  を無視すると、(3-32) 式より

$$\alpha = \frac{A_0}{L_0} (1 - \rho) \quad (3-33)$$

が導出される。 $A_0/L_0$  については、 $A_0$  は低分子側のピークを構成する物質以外の物質群とすると、 $A_0/L_0 \cong 1/2$  であった。また、 $\alpha \cong 0.4$  であるから  $\rho = 0.2$  となった。

これらの数値は、送入オゾン濃度が  $40 \text{ mg}/\ell$  程度の場合には、高分子側のピークが5分程度消失することや、高分子側のピークが消失してもさほど、低分子側のピークは増加しない等の事実を定性的に説明しうる。

### 3-3 いくつかの2次処理水のCOD(cr)除去速度<sup>42)</sup>

3-2において、実験データの解析よりCOD(cr)除去速度のモデルを定式化した。このモデルをいくつかの2次処理水のオゾン処理に適用し、COD(cr)除去速度の検討を加える。

また、消費オゾン/COD(cr)除去量、BOD<sub>5</sub>の増加についても検討を加える。

#### 3-3-1 実験方法

本実験において用いた分析項目は、COD(cr) (Standard Methods 準拠;  $\frac{2}{5}$  法) ,

BOD(cr) (下水試験方法), オゾン濃度 (Standard Methods 準拠) であった。

オゾン処理装置ならびに処理条件は、第2章と同様であった。なお、サンプルにはろ過等の操作を加えず、2次処理水をそのまま、オゾン処理に供した。

### 3-3-2 実験結果と考察

#### (1) COD(cr) 除去速度

3-2で導出した、COD(cr) 除去のモデル式にもとづいて、T処理場ならびに、Y処理場の2次処理水をオゾン処理し、COD(cr) 除去速度を検討した。

TならびにY処理場の2次処理水の $k_2$ について、それぞれ図-123、124に示す。また $k_1$ については

T処理場	$0.05 \sim 0.5 \quad (\ell/mg \cdot min)$
Y処理場	$0.03 \sim 0.14 \quad (\ell/mg \cdot min)$

となった。なお、 $k_1$ に範囲が存在するのはデータ数の不十分さにより、精度のある解析ができなかったことによる。速度定数を検討すると、 $k_1$ 、 $k_2$ の値はともにT処理場の2次処理水のほうが大きい。速度定数 $k_1$ 、 $k_2$ は、それぞれ、 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ 、 $10^{-4} \sim 10^{-3} \quad (\ell/mg \cdot min)$ の大きさであるが、水質の相違により、速度定数が異なることがうかがえよう。

つぎに、消費オゾン/除去COD(cr)の値について検討を加える。除去COD(cr)当りの消費オゾン量はオゾン処理のランニングコストに直接的に関係し、オゾン処理を実用化する際には重要となってくる値である。オゾンのうちの一つの酸素原子のみが酸化に役立つとすれば、消費オゾン/除去COD(cr)の値は3になるはずである。しかしながら、オゾン処理の過程で生じている酸化反応はそれほど単純ではなく、比較的簡単な物質をオゾン処理しても種々の物質が生成し、そこではオゾンだけでなく水や酸素分子も関与しているといわれている。そこで、この値について検討を加えた。

TおよびY処理場の2次処理水における実験結果をそれぞれ図-125と図-126に示す。これから、我々が処理を行った2次処理水では、処理時間とともに、また、オゾン濃度が高くなるにつれ、消費オゾン/除去COD(cr)の値は大きくなり、オゾンは有効に利用されにくくなる傾向があった。同様の結果をB. S. Kirk<sup>47)</sup>も得ており、消費オゾン/除去COD(cr)の値は処理が進むにつれて2.15～5.04と変化し、全体では2.70であったと報告している。

TおよびY処理場の2次処理水の間でこの値を比較すると、COD(cr) 除去速度の大きいT処理場の2次処理水のほうがこの比の値は小さい。

以上の事実については、つぎのように考えられよう。溶存オゾンの濃度変化は、3-2で示した、COD(cr) 除去モデルとガス吸収ならびに自己分解反応を考慮すると、



$$dO/dt = -\beta \{ k_1 (1-\rho) A + k_2 B \} O - K_d O + K_L a (O^* - O) \quad (3-34)$$

ここに、 $\beta$  ; 単位量の COD(cr) の除去に要するオゾン量

$K_d$  ; 自己分解速度定数

$O^*$  ; 飽和溶存オゾン濃度

$O$  ; 時刻  $t$  における溶存オゾン濃度

のように示される。ところで、先に示した図は、自己分解反応をも含めて考えた消費オゾン量を、COD(cr)除去量で除した値であり、ここにいう  $\beta$  とは意味を異にする。

(3-34) 式において、右辺の各項のオーダーはつぎのようになる。まず  $\beta k_1 A_0 (1-\rho)$  のオーダーは、 $\beta$ 、 $k_1$ 、 $A_0 (1-\rho)$  の各オーダーより、 $10^0 \sim 10^{-1}$  程度と推定できる。

また、 $K_L a$  は  $10^0$ 、 $K_d$  と  $\beta k_2 B_0$  はこれらと比較すると  $10^1 \sim 10^2$  だけオーダーが小さい。これらのことより、オゾン処理の初期には、 $\beta k_1 A_0 (1-\rho) \gg K_d$  であるので、自己分解の影響はほぼ無視できるが、オゾンとの反応性が高い成分が減少するほど、すなわちオゾン濃度が高くなればなるほど、また処理時間が長くなればなるほど、反応速度が小さい物質 B が COD(cr) 除去の主要な対象になる。ところが  $\beta k_2 B_0$  と  $K_d$  はオーダーが同じであるので、無効に分解するオゾン量の比率は高くなる。同様の理由により、反応速度  $k_1$ 、 $k_2$  の値が大きな 2 次処理水ほど、有効にオゾンが利用され、消費オゾン量/除去 COD(cr) 量の値は小さくなると考えられる。以上のようなことも関係して図-125 および図-126 に示す結果が得られたものと考えられよう。

#### 3-4 ゲルクロマトグラムと COD(cr) 除去速度<sup>47)</sup>

3-3 で検討を加えたように、COD(cr) 除去速度は、2 次処理水の性状により大きく異なることがうかがえる。ところでこのように、COD(cr) 除去速度が大きく異なることについて、有機物のサイズによって、除去速度定数が、大きく異なることに着目し、廃水のサイズ組成の相違が全体の COD(cr) 除去速度にどのように影響を与えるかについて検討を加えた。

##### 3-4-1 実験方法

本実験においては、ゲルクロマトグラフィーを多用したが、カラムの条件はつぎのようであった。ゲルは、セファデックス G-15 を用いた。ゲルベッドの体積は 1093 ml であった。溶離液にはイオン強度 0.025 の硫酸カリウムを用い、流速は  $1.8 \frac{ml}{min}$  であった。1 フラクションの体積は 20 cc であった。

ここでは、遠心分離により浮遊物質を、ゲルクロマトグラフィーにより高分子と低分子とを収集した。ここにいう高分子とは、 $0.45 \mu$  以下の成分であって、セファデックス G-15 における

換算分子量 1500 を基準にして 2 分した際に、分子量が大きいものをさし、小さいものは低分子とした。また、浮遊物質とは、遠心分離 (10000 r. p. m.; 30 分) により収集された粗大な成分をさす。なお、図-127 に遠心分離による上澄水と、ろ紙によるろ過水との関係を示す。図より粗大な成分がほぼ収集できていることがうかがえる。

オゾン処理は、2 次処理水の緩衝作用を考慮して、炭酸ナトリウムと硫酸とにより pH を中性付近に調節した後行なった。オゾン処理の条件については表-22 に示す。

### 3-4-2 実験結果と考察

浮遊物質をオゾン処理した結果を図-128 および図-129 に示す。図-128 より、処理の初期にすみやかに  $0.45\mu$  以下に分解される様子がうかがえる。分解された有機物の挙動を図-129 に示すが、処理の初期には高分子の溶出位置に大きいピークがあらわれ、処理が進むにつれて高分子のピークが小さくなり、低分子化されていく様子がうかがえる。

高分子をオゾン処理した結果を図-130 に示す。高分子のピークがすみやかに消失し、低分子へ移行する様子がうかがえる。とくに、ビタミン B<sub>12</sub> が溶出するフラクション付近 (フラクションナンバー 33) にピークがあらわれるようになる。

低分子をオゾン処理した結果を図-131 に示す。溶出が-okれている物質群から構成されているピークがすみやかに消失し、ビタミン B<sub>12</sub> が溶出する付近のピークが増大することがうかがえる。

以上、浮遊物質、高分子および低分子のオゾン処理による挙動を定性的に検討してきたが、つぎに 4-2 で示した COD(cr) 除去速度式との関連を含めて、速度論的に検討を行う。

浮遊物質のオゾン処理による経時変化を図-132 に示す。東洋ろ紙 No. 5 A によって分離される粗大な成分が、 $0.45\mu$  以下に溶解化する速度に比して、全体の COD(cr) の除去速度はさほど大きくないことがうかがえる。溶解化の速度についてみれば、初期の 5 分間は大きい、以後急速に減少し、20 分処理の時点においても浮遊物質が残存することから、サイズの点からは浮遊物質と総称される物質群も、オゾンとの反応性の点からは、少なくとも 2 種類に分割できるようである。溶解化した物質群のうち、低分子は増加しつづけ、高分子は一度増加した後に減少する。浮遊物質→高分子→低分子という過程がうかがえる。浮遊物質のオゾン処理においては、溶解化の過程が卓越するようである。

高分子のオゾン処理による経時変化を図-133 に示す。初期 5 分間の低分子化の速度は顕著であり、同時に COD(cr) も大きく変化している。以後低分子化もゆるやかになり、COD(cr) の除去速度も極端におそくなる。

高分子のオゾン処理においても、卓越するのは低分子化という質変化であり、COD(cr) 除去は

はこの過程と密接な関係を持って行われるようである。低分子化して生じる物質群の溶出位置は、6割程度がフラクションナンバー 23～24 に相当する部分である。ここに溶出する物質群はオゾン処理が進んだ段階においても残存する有機物群であるが、20分間オゾン処理した時点においても、このフラクションに溶出する物質の量はほとんど変化しないことから、高分子をオゾン処理することにより、難分解性の有機物群を生成するのではないかと推測される。

低分子をオゾン処理した結果を図－134 に示す。溶出がおくれる物質群（フラクションナンバー 44～52）の COD(cr) 除去速度が、初期の COD(cr) 除去速度が、初期の COD(cr) 除去速度に大きな寄与をしていることがうかがえる。溶出がおくれる物質としては、芳香族や複素環式の化合物があげられているが、<sup>72)</sup>これらの多くは、オゾンとの反応性が良好である。低分子のみのオゾン処理においても、フラクションナンバー 23～34 の物質群が増加することから、このピークが高くなることには、高分子の低分子化以外の寄与も存在することがうかがわれる。また、このピークを構成する物質群のしめる割合は、初期の 4割弱から20分処理の時点における 5割強に増加することから、このピークを構成する物質群はオゾンに対する抵抗性が大きいものが多いことがうかがわれる。また、低分子の COD(cr) 除去速度も初期 5分間は大きい、以後はずっと小さくなる様子もうかがえる。

以上、各物質群ごとに検討してきたが、次に 3つの物質群を比較検討する。定量的に比較検討するために、各物質群がつぎに示す速度式に従うと仮定して、速度定数を求めたのが表－23 である。

$$dA_i/dt = -k_i A_i \quad (3-35)$$

ここに、 $A_i$  ; 着目している物質群の COD(cr)

$$\left( \frac{mg}{\ell} \right)$$

$$k_i ; A_i \text{ の速度定数 } \left( \frac{\ell \cdot \text{min}}{mg} \right)$$

表－23はデータ数が少ないため厳密な検討を行うには不十分なものではあるが、この表より次のことが明らかである。

各物質群とも速度定数は時間とともに大きく減少する。このことは、サイズごとに分割した有機物群においても、オゾンとの反応性が大きく異なる物質群が混在することを示しており、3－2で定式化したモデル式における速度定数  $k_1$ ,  $k_2$  は、上述のようなサイズによって分類した特定の物質群の速度定数に 1対1 に対応するものではないことが理解される。

COD(cr) の除去速度を処理の初期 5分間で比較すると、低分子、高分子、浮遊物質の順に小さくなる。他方、各物質群の減少速度は、主として溶解化や低分子化などにより、各物質群が減

少する速度を表わすが、浮遊物質や高分子では、COD(cr)除去速度よりも格段に大きく、オゾン処理ではCOD(cr)除去よりも、低分子化や溶解化という質変化が卓越している様子がうかがえよう。

3種の物質群をオゾン処理した場合の消費オゾン／除去COD(cr)の比の値を表-24に示す。各場合ともオゾン処理が進むにつれてこの比の値が大きくなる様子がうかがえる。浮遊物質の値が、予想とは反して小さいことが目立つ。初期の5分間は浮遊物質、高分子、低分子のいずれもこの比は1近くであり、オゾン処理は経済性の点からも短時間処理に適しているようである。

以上、サイズによって分類した有機物の挙動について述べてきた。これらの事実と、2次処理水全体のCOD(cr)の除去速度との関連について述べることにする。

T処理場ならびにY処理場における2次処理水の組成の比率を表-25に示す。

T処理場では高分子の比率が、Y処理場では浮遊物質の比率が高かった。先に求めた速度定数を用いて、処理時間5分のCOD(cr)残存率を試算すると、T処理場の2次処理水の場合は、60%強、Y処理場の場合は70%強となる。一方実験結果は、T処理場の場合は60%強、Y処理場の場合は70%弱となり、サイズにより分割した有機物群の組成を知ることにより、処理効果の傾向を把握しうるようである。

#### 第4節 沈殿下水のオゾン処理に関する速度論<sup>38) 73)</sup>

##### 4-1 概説

沈殿下水のオゾン処理を取扱った研究はほとんどなく、少数の研究例も、オゾン処理の沈殿下水に対する適用性もしくは他の汚水との比較検討に関する研究である。そのため、速度過程を論じている報告は皆無といってもよいであろう。

しかしながら、沈殿下水に対するオゾンの適用性を明確にし、実用性を検討するためには、沈殿下水のオゾン処理における速度過程、とりわけ、COD除去等の有機物除去に関する速度過程を明らかにすることが不可避である。そこで、本節では第2章、第3節で述べたオゾン処理にともなう沈殿下水の質変化に関する考察を踏まえつつ、速度過程を考察する。

本節の構成は以下になっている。

4-2において、実験目的と実験方法について述べ、4-3において実験結果について検討するが、オゾン処理に伴なう質変化と密接な関連を有しているので、これとの関連を明らかにしつつ、速度過程について考察する。

##### 4-2 実験目的と実験方法

オゾン処理による質変換を考慮して、COD(cr)除去速度に関し、検討を加える。なお、この

検討の際、2次処理水の場合に定式化したCOD(cr)除去速度式と対比して考察を加える。

京都市内の下水終末処理場における最初沈殿池沈後水を東洋ろ紙No.5Aによりろ過を行ない、そのろ液（以後ろ過下水と呼ぶ）をオゾン処理に供した。オゾン接触装置は、2章で述べたのと同様のバッチ式気泡筒で、処理水量は1.2ℓ、オゾン化酸素流量は2.0  $\frac{\ell}{min}$ 、水温は20℃であった。

測定項目は、オゾン濃度（Standard Methods に準拠）とCOD(cr)（Standard Methods）に準拠であった。COD(cr)の測定は、沈殿下水、そのオゾン処理水ならびに0.45 μメンブランフィルターろ液について行なった。なお、オゾンによる効果を明確にする目的で、酸素ばっ気実験も行なった。

#### 4-3 実験結果と考察

第2章の3節において、示したように、下水中の成分は、オゾンによってすみやかに除去される成分、比較的ゆるやかに除去される成分およびさらにゆるやかに除去される成分に大きく分類できる。そして、これらの成分に対応して、オゾン処理によるCOD除去も進行し、処理の初期のCOD(cr)除去速度は大きく、次第にゆるやかに除去されるようになる。

ろ過下水をオゾン処理した場合のCOD(cr)残存率の経時変化の1例を図-135に示す。これによればCOD(cr)除去の過程は上述のように3段階に分類される。

ところで、このようなCOD(cr)の除去過程は、2次処理水の場合に定式化した速度表示と同様に表わすならば、

$$C(t) = C_1 e^{-k_1 t} + C_2 e^{-k_2 t} + C_3 e^{-k_3 t} \quad (3-36)$$

ここに、 $C(t)$ ；時刻 $t$ におけるCOD(cr) ( $\frac{mg}{\ell}$ )

$C_1, C_2, C_3$ ；水質に依存して決まる値

なお、 $C_1 + C_2 + C_3 = C(0)$  を満足する。

$k_1, k_2, k_3$ ；速度定数で  $k_1 > k_2 > k_3$

$O$ ；溶存オゾン濃度 ( $\frac{mgO_3}{\ell}$ )

によってモデル化できよう。

このモデル化の基礎概念は、以下のものである。オゾン処理におけるCOD(cr)除去過程を、浮遊物質、高分子、低分子等の各物質の酸化・分解反応の厳密な検討を経て定式化しなくても、実在するCOD(cr)濃度と実際に処理に供されるオゾン濃度の領域内で、近似的であれ上式の形で処理実験データを表わすことができるなら、処理過程を知る上での工学的な意味においては、上式に基づいて解析を進めることも有意義であると考ええる。実際、2次処理水のCOD(cr)除去過程に関するモデルも定式化の過程では、ゲルクロマトグラム変化を考慮し、反応次数の検討を行ない導出したが、モデル中の各定数は、それぞれ高分子や低分子等との関係が深いにせよ、直接それらの物質の変化を表わすものでなく、式全体として、処理過程を表現するものであった。そこで、ここでは実験データを説明しうる(3-36)式を用いて、モデル中の各定数と、それに関する現象について検討を加える。

(3-36)式は前述のCOD(cr)除去過程が3段階に分けて考えられることに対応している。そこで、(3-36)式に基づいて、COD(cr)除去の各段階について検討を加える。

### 第 1 段 階

粗大な成分の溶解化や高分子の低分子化に伴うCOD(cr)の減少、還元性の無機物の酸化、粗大な成分や表面活性を有する成分のフロスとしての除去などにより、すみやかにCOD(cr)が減少する。この段階は速度定数 $k_1$ が卓越しており、粗大な成分がフロスとして除去されることおよび溶解化することにより、水中成分は溶解性の有機物が卓越してくる。この段階でのCOD(cr)除去率は50%以下であった。

### 第 2 段 階

オゾンによってゆるやかに酸化される物質の反応によって律速される段階であり、速度定数 $k_2$ と $C_2$ がこの段階を代表する。COD(cr)の減少は主に溶解性有機物の減少による。全体としてこの段階までのCOD(cr)除去率は50~80%程度であった。

### 第 3 段 階

オゾンにより酸化されにくい物質の除去速度に支配される段階である。この段階は、COD(cr)除去率80%以上の段階であった。以後の過程もさらに分割できる可能性があるが、実用上からすれば、オゾン処理単独でCOD(cr)除去を完了させることはないと考えられるので、第3段階としてまとめて大きな問題とならないと考えられる。

つぎに、各段階を表わす定数について検討を加える。これらの定数は、水中成分によって値が変化することが当然ながら予想される。2次処理水の場合により類推すると、主としてサイズ組成により、これらの値が変化すると考えられるが、ここでは、定数がどのような値をとるか、また、前述のモデル式の表現が妥当であるかの検討を加えることにし、諸定数の変動が何によってひきおこさ

れるかに関する検討については、今後の課題とした。

さて、前述のCOD(cr)除去過程の分割において、実用上最も重要なのは、除去速度が最も速い第1の段階であり、第3段階は研究上は興味のある段階であるとしても実用上はさほど重要ではない。そこで  $k_2$  に  $k_3$  の影響をも含めて  $k_2'$  として解析を進めた。なお、 $k_1$ 、 $k_2'$  によりCOD(cr)除去率80%程度までの過程を十分表わしうる。

まず、 $k_2'$  について求めたのが図-136である。横軸には飽和溶存オゾン濃度を、縦軸には  $k_2' O_3$  をとりプロットした。図の傾き  $k_2'$  を求めると

$$k_2' = 3.4 \times 10^{-4} \text{ (l/mg}\cdot\text{min)}$$

となる。なお、 $k_2'$  が卓越するのは20分処理前後からであり、この段階においてはオゾン濃度は飽和で一定しているとみなせるので、溶存オゾン濃度は飽和値により解析を行なった。

図よりわかるように、 $k_2' O_3$  の飽和オゾン濃度に関する値は、ほぼ1直線上に並び、前述のモデル式の妥当性を示していると考えられよう。また、グラフ上の直線は飽和オゾン濃度が零の場合にも零にはならず正の値を有している。本実験においては

$$k_2' O = 0.4 \times 10^{-2} \text{ (1/min)}$$

となった。この数値の意味するところは次のようである。すなわち、飽和溶存オゾン濃度が零の場合、すなわち酸素ばっ気の場合にもCOD(cr)は減少し、これは、その時のCOD(cr)減少速度定数である。なお、縦軸上のプロットは酸素ばっ気した場合の値であり、図における直線上に位置することから、上述の説明を裏づけていると考えられる。

次に  $k_1$  について検討を加える。本実験においては、パッチ式の反応筒を使用したもので、初期の除去過程には、ガス吸収速度を含めて解析を行なう必要があるが、本研究においては、ガス吸収過程を考慮する以前の多くの問題にぶかった。初期のCOD(cr)除去速度定数  $k_1$  は少なくとも以下の3つの過程を包含している。

- (1) 粗大な成分と蛋白質等の表面活性を有する成分のフロスとしての除去
- (2) 粗大な成分の溶解化。これにより、フロスとして除去可能な量が減少する。
- (3) 容易に酸化される成分の酸化

(1)は、オゾンが存在することが重要な役割を演じるが、ガス液界面積に大きく影響される現象である。(2)と(3)はともにオゾン濃度が関係しているが、(2)は除去率を小さくする方向に作用するに対し(3)は除去率を大きくするように作用すると考えられる。そのため、オゾン濃度を高くすることが、必ずしも除去率を大きくするように作用しないと考えられる。このような、複雑な現象が同時に生じているため、 $k_1$  の値にはバラつきが大きく、今回の実験においては

$$k_1 \cong 0.1 \sim 0.3 \text{ (l/mg}\cdot\text{min)}$$

となった。

最後に、 $C_1$ 、 $C_2$  および  $C_3$  の値についてであるが、速度定数に関する取扱いと同様に、 $C_2$  に  $C_3$  を含めたものを  $C_2'$  として解析を進めても、実用上は十分であるので、ここでは、 $C_1$  ならびに  $C_2'$  について検討を加える。

$C_1$ 、 $C_2'$  はともに、前述の(1)～(3)の過程を  $k_1$  が包含していることに影響されており、詳細な検討が必要であるが、今回の実験においては、次のようになった。この値を3節で述べた2次

$$C_1/C_0 = 0.5 \sim 0.6$$

$$C_2'/C_1 = 0.4 \sim 0.5$$

処理水の場合と比較すると、容易に除去される COD( $c_r$ ) の割合を表わす  $C_1$  の値が、沈殿下水のほうが大きいようである。これには、浮上分離による粗大な成分の除去ならびに還元性無機物の酸化の寄与も大きいものと推定される。

#### 第5節 COD( $c_r$ ) 除去速度の理論的検討

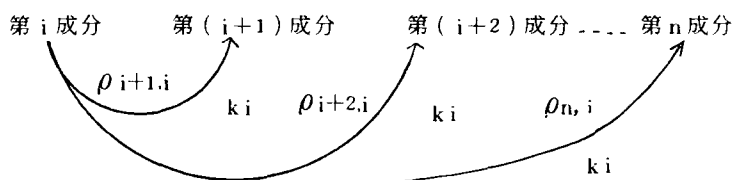
3-4-2においては、ゲルクロマトグラムによるサイズ組成<sup>\*</sup>を知ることにより、処理の難易を予測することができることを示した。ここでは、サイズ組成と全体の COD( $c_r$ ) 除去速度との関連ならびにサイズ組成により、処理効果を定量的に表現しようとする試みについて検討する。

ゲルクロマトグラムで、水質なり、処理効果を一般的に表現できるとする背景には、「ゲルクロマトグラムの各溶出位置に存在する物質は、対象とする廃水が異なっても性状が類似している」という仮定が存在する。この仮定が成り立たない限り、ゲルクロマトグラムを知ることによっても予測をなし得ない。しかしながら、3-4-2で述べたように、異なる処理場からの2次処理水ではあっても、サイズ組成を知ることによって、処理効果を定性的に予測しうようである。このことを保障する妥当な理由には、2次処理水の組成を決定する因子の類似性があげられよう。すなわち、家庭廃水、地下水、表面流出、工場廃水、微生物の老廃物などが、2次処理水の成分種を決定する因子と考えられるが、これらのうち、とりわけ家庭廃水と生物処理後の微生物の老廃物が主要な成分を構成している場合には、サイズ組成の情報により、処理効果を予測しうる可能性を有する。以下においては、以上のような仮定をも含めて検討を加えることにする。

オゾン処理によって、有機物が酸化分解される過程はサイズ組成<sup>\*</sup> 変化より得られた知識をもとに、サイズの大きい成分から順に 1, 2, ---- n という番号を付すと、近似的に次のように表わすことができよう。

\* ゲルクロマトグラムは厳密にはサイズ分布を表わさないが、通過操作を併用して把握している組成と、サイズ組成とほぼ同じにする。





ここに、 $\rho_{i+1,i}$ ,  $\rho_{i+2,i}$ , .....  $\rho_{n,i}$  は、それぞれ第  $i$  成分が酸化されて、第  $i+1$ , 第  $i+2$ , ..... 第  $n$  成分に移行する割合を表わし、次の関係を満足する。

$$\rho_{ji} \begin{cases} i \geq j & 0 \\ i < j & 0 \leq \sum_{j=i+1}^n \rho_{ji} \leq 1, \rho_{ji} \geq 0 \end{cases}$$

また、 $k_i$  は第  $i$  成分が酸化されときの反応速度定数であり、第  $i$  成分が酸化されて、第  $i+1 \sim$  第  $n$  成分が同時に生成すると仮定した。このような条件下では、 $1 - \sum_{j=i+1}^n \rho_{ji}$  により、

第  $i$  成分が酸化されて無機化される割合が表わされる。

以上のような反応を仮定すると、反応速度式は、

$$\begin{pmatrix} \dot{C}_1 \\ \vdots \\ \dot{C}_n \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} k_1 & 0 \\ & \ddots \\ 0 & k_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1^{\beta_1} \\ \vdots \\ C_n^{\beta_n} \end{pmatrix} [O_3] + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ & \ddots \\ \rho_{ji} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 & 0 \\ & \ddots \\ 0 & k_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1^{\beta_1} \\ \vdots \\ C_n^{\beta_n} \end{pmatrix} [O_3]$$

と表現できる。ここに、 $C_i$  ( $1 \leq i \leq n$ ) は第  $i$  成分の濃度を、 $\dot{C}_i$  は  $\frac{dC_i}{dt}$  を、 $\beta_i$  は反応次数を、それぞれ表わす。第  $i$  成分の濃度変化は、

$$\begin{aligned} \dot{C}_i &= -k_i C_i^{\beta_i} [O_3] + (\rho_{i1}, \dots, \rho_{i, i-1}, 0, \dots, 0) \begin{pmatrix} k_1 & 0 \\ & \ddots \\ 0 & k_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1^{\beta_1} \\ \vdots \\ C_n^{\beta_n} \end{pmatrix} [O_3] \\ &= -k_i C_i^{\beta_i} [O_3] + (\rho_{i1}k_1, \rho_{i2}k_2, \dots, \rho_{i, i-1}k_{i-1}, 0, \dots, 0) \begin{pmatrix} C_1^{\beta_1} \\ \vdots \\ C_n^{\beta_n} \end{pmatrix} [O_3] \\ &= (-k_i C_i^{\beta_i} + \sum_{j=1}^{i-1} \rho_{ij} k_j C_j^{\beta_j}) [O_3] \quad (3-38) \end{aligned}$$

となり (3-38) 式の右辺第一項は、 $C_i$  が酸化されて減少する速度を、第 2 項は、第 1 ~ 第  $(i-1)$  の成分が分解されて第  $i$  成分に移行する速度を表わす。

( 3-37 ) 式は、ベクトルと行列を用いて

$$\dot{\mathbf{C}} = -(\mathbf{I} - \boldsymbol{\rho}) \mathbf{K} \mathbf{C}' [\text{O}_3] \quad (3-39)$$

ここに  $\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_1 \\ \vdots \\ C_n \end{pmatrix}$ ,  $\boldsymbol{\rho} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ & \ddots \\ \rho_{ji} & 0 \end{pmatrix}$ ,  $\mathbf{K} = \begin{pmatrix} k_1 & 0 \\ & \ddots \\ 0 & k_n \end{pmatrix}$ ,  $\mathbf{C}' = \begin{pmatrix} C_1^{\beta_1} \\ \vdots \\ C_n^{\beta_n} \end{pmatrix}$

$\mathbf{I}$  ; 単位 行列

と表わすことができる。また、各成分の総和 $\mathbf{C}$ の変化は、

$$\dot{\mathbf{C}} = \left( -\sum_{i=1}^n k_i C_i^{\beta_i} + \sum_{i=1}^{n-1} (k_i C_i^{\beta_i} - \sum_{j=i+1}^n \rho_{ji} C_j^{\beta_j}) \right) [\text{O}_3] \quad (3-40)$$

となる。これらのモデル式は、3-2で行なったマクロなCOD( $\mathbf{c r}$ ) 除去モデルの一般化である。すなわち、 $n=2$ において、 $\beta_i = 1$ として、 $C_1$ ,  $C_2$  の挙動ならびに全体のCOD( $\mathbf{c r}$ ) の挙動を表わせば、

$$\dot{C}_1 = -k_1 C_1 [\text{O}_3] \quad (3-41)$$

$$\dot{C}_2 = (-k_2 C_2 + \rho_{21} k_1 C_1) [\text{O}_3] \quad (3-42)$$

$$\dot{\mathbf{C}} = -k_1 (1 - \rho_{21}) C_1 [\text{O}_3] - k_2 C_2 [\text{O}_3] \quad (3-43)$$

となり、3-2で導出したモデル式と同じ式になる。

ところで、3-2で述べたようにマクロなCOD( $\mathbf{c r}$ ) 除去速度がCOD( $\mathbf{c r}$ ) に関して1次で表わされることより $\beta_i = 1$ とすると、 $\mathbf{C}' = \mathbf{C}$ となり、前述のモデル式は線形な連立常微分方程式系になる。それ故に、

$$\begin{aligned} \mathbf{C} &= e^{(\boldsymbol{\rho} - \mathbf{I}) \mathbf{K} [\text{O}_3] t} \mathbf{C}_0 \\ &= \mathbf{H} e^{\lambda [\text{I}] t} \mathbf{H}^{-1} \mathbf{C}_0 \end{aligned} \quad (3-44)$$

となる。<sup>75)</sup> ここに、 $\mathbf{H}$  は固有ベクトルより構成される行列である。また、 $\lambda$ は固有値であり、次の関係を満足する。

$$\mathbf{H} [\text{O}_3] (\boldsymbol{\rho} - \mathbf{I}) \mathbf{K} \mathbf{H}^{-1} = \lambda \mathbf{I} \quad (3-45)$$

ここで、 $[\text{O}_3] (\boldsymbol{\rho} - \mathbf{I}) \mathbf{K} = \begin{pmatrix} -k_1 [\text{O}_3] & & \\ & \ddots & \\ k_i [\text{O}_3] & \rho_{ji} & \\ & & -k_n [\text{O}_3] \end{pmatrix}$  であるので

$$(3-46)$$

$$\lambda = (-k_1 [O_3], -k_2 [O_3], \dots, -k_n [O_3]) \text{ となる。} \quad (3-47)$$

ゆえに、

$$C = H \begin{pmatrix} e^{-k_1 [O_3] t} & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & e^{-k_n [O_3] t} \end{pmatrix} H C_0 \quad (3-48)$$

固有ベクトル  $h_i$  を用いれば

$$C = \alpha_1 h_1 e^{-k_1 [O_3] t} + \dots + \alpha_n h_n e^{-k_n [O_3] t} \quad (3-49)$$

と表わせるが、固有ベクトル  $h_i$  は  $[O_3] (\rho - I) k =$

$$\begin{pmatrix} -k_1 [O_3] & & 0 \\ & \ddots & \\ k_i [O_3] \rho_{ji} & & -k_n [O_3] \end{pmatrix}$$

なる形をしていることより、

$$i \begin{pmatrix} (-k_1 + k_i) [O_3] \\ \vdots \\ (-k_{i-1} + k_i) [O_3] \\ \vdots \\ -k_i [O_3] \rho_{ji} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \\ (-k_{i+1} + k_i) [O_3] \\ \vdots \\ (-k_n + k_i) [O_3] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_1 \\ \vdots \\ h_i \\ \vdots \\ h_n \end{pmatrix} = 0 \quad (3-51)$$

となる。

(3-51) 式に示す連立方程式より、 $h_i =$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \\ h_{i+1,i} \\ \vdots \\ h_{n,i} \end{pmatrix} \quad \text{--- } i \text{ 行目} \quad (3-52)$$

結局、

$$C = \alpha_1 \begin{pmatrix} 1 \\ h_{2,1} \\ \vdots \\ h_{n,1} \end{pmatrix} e^{-k_1 t [O_3]} + \dots + \alpha_i \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \\ h_{i+1,i} \\ \vdots \\ h_{n,i} \end{pmatrix} e^{-k_i t [O_3]} + \dots + \alpha_n \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{-k_n t [O_3]} \quad (3-53)$$

となる。

以上、述べてきた線形な表示は、2次処理水といった非常に多成分な複雑な系に対しても、近似的には、十分成立しうるものと考えられる。しかしながら、線形表示でなくとも、上述の方程式系は、数値計算しうる形になっており、オゾン処理の過程を表現するのは比較的容易であろう。

ところで、オゾン処理にとどまらず、他の各処理プロセスにおいても、同様なモデル化は可能であるが、このようなモデル化によって、ゲルクロマトグラムにおける有機物の分布と対応させて、 $k_i$ 、 $\rho_{ji}$  が廃水によって、一定の変動があるにしても、妥当な範囲内におさまって求めることができ初めて、このようなモデル化が意味を持ちうると考えられる。

一般にパラメーターをふやせばふやすほど実験値にモデルをフィットさせることは容易であり、このような検討は不可欠であると考えられる。そこで、前述のT処理場の2次処理水、Y処理場の2次処理水およびT処理場の沈殿下水について、(3-53)式を用いて検討を加える。

ところで、サイズ組成を測定することにより、1試料につき $n$ コのデータが得られるが、(3-53)式中の未知数は $n(n+1)/2$ コであるから、全未知数が決定できるためには、処理前の測定値を除いた $k$ 組のサイズ組成の測定値に対して

$$kn \geq n(n+1)/2 \quad \therefore n \geq 2k-1 \quad (3-54)$$

が満足される必要がある。すなわち、成分を $2k-1$ 個以下にしか分割できない。これによって、未知数は完全に決まるが、実験誤差を含むデータよりモデルの是非を検討するには不十分である。そこでモデルの検討を行なうために、実験データから推測される妥当ないくつかの仮定を置き、未知数を減らした。なお、以下においては、浮遊物質(0.45 $\mu$ 以上の成分)を第1成分、高分子(ゲルクロマトグラムにおける分子量1500以上の成分)を第2成分とし、以下高分子側から第3～第 $n$ 成分とした。処理時間が短いときには、浮遊物質と高分子(ゲルクロマトグラムにおける分子量1500以上の物質)の反応が卓越することを考え、これらのみが分布の変化をするとして $\rho_{ji}$ の値を次のように求めた。

高分子のみのオゾン処理により、高分子のピークを構成する物質群が低分化される際の $\rho_{ji}$ については次のように求めた。すなわち、ごく短時間のオゾン処理においては、低分子のピークは、ほとんど減少せず、溶出がおくれる部分のピークが減少するのみであるから、低分子化された後、さらに無機化される速度は無視しうるとして求めた。また、高分子の反応速度定数 $k_2$ については、高分子のピークの減少速度より求めた。

次にこのようにして求めた高分子の速度定数および $\rho_{j2}$ を考慮して、浮遊物質について $\rho_{j1}$ を次式により求めた。

$$dc_1/dt = -k_1 C_1(O_3) \quad (3-55)$$

$$dc_2/dt = \rho_{21}k_1 C_1(O_3) - k_2 C_2(O_3) \quad (3-56)$$

$$dc_i/dt = \rho_{i1}k_1 C_1(O_3) + \rho_{i2}k_2 C_2(O_3) \quad (3-57)$$

ここに、 $C_1, C_2, C_i$  ; 浮遊物質，高分子および第  $i$  成分の反応速度

$\rho_{21}$  を求めると、 $\rho_{21} = 1$  となり、浮遊物質は無機化する部分を除けば、すべて高分子を経て、さらに低分子するという結果になった。ここで、高分子物質であっても、ティリング等により、分布に広がりを持つことを考慮して、高分子のゲルクロマトグラムより  $\rho_{j1}$  を求めた。

以上のようにして求めた、 $\rho_{j1}, \rho_{j2}$  について、図-137 および図-138 に示す。ゲルクロマトグラムとの対応が明確になるように横軸にフラクションナンバーをとり、棒グラフの上端に成分の番号を記した。

ここで、 $i \geq 3$  において、 $\rho_{ji} = 0$  として (3-53) 式における  $\alpha_i, h_i$  を求めると次のようになる。

$\alpha$  については、

$$\alpha_1 = C_{1,0} \quad (3-58)$$

$$\alpha_2 = C_{2,0} - C_{1,0} k_1 \rho_{21} / (k_2 - k_1) \quad (3-59)$$

$$\alpha_i = C_{i,0} - C_{1,0} \{ k_1 \rho_{i1} / (k_i - k_1) + k_2 \rho_{i2} k_1 \rho_{21} / (k_i - k_1) (k - k_1) \}$$

$$- \{ C_{2,0} - C_{1,0} k_1 \rho_{21} / (k_2 - k_1) \} \{ k_2 \rho_{i2} / (k_i - k_2) \} \quad (3-60)$$

$$(i \geq 3)$$

ここに、 $C_{1,0}$  ; 浮遊物質の初期濃度

$C_{2,0}$  ; 高分子の初期濃度

$C_{i,0}$  ; 第  $i$  成分の初期濃度

であり、 $h_i$  については、

$$h_i = \frac{1}{k_1 \rho_{21} / (k_2 - k_1) + k_2 \rho_{32} k_1 \rho_{21} / (k_3 - k_1) (k_2 - k_1) + k_1 \rho_{31} / (k_3 - k_1) + k_2 \rho_{i2} k_1 \rho_{21} / (k_i - k_1) (k_2 - k_1) + k_1 \rho_{i1} / (k_i - k_1) + k_2 \rho_{n2} k_1 \rho_{21} / (k_n - k_1) (k_2 - k_1) + k_1 \rho_{n1} / (k_n - k_1)}$$

$$h_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ k_2 \rho_{32} / (k_3 - k_1) \\ k_2 \rho_{12} / (k_1 - k_2) \\ k_2 \rho_{n2} / (k_n - k_2) \end{pmatrix} \quad (3-62)$$

$$h_i = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad i \quad (i \geq 3) \quad (3-63)$$

である。

このようにして求めた式を基にして、実験値より  $k_i$  の値を求めた。 $k_i$  を求める計算手法としては、最大傾斜法を用いたが、具体的には、図-139のフローチャートに従って計算を行なった。

$k_i$  の値を、それぞれの汚水について 表-26 に示す。速度定数  $k_i$  の分布の傾向は、大略は一致しており、高分子、浮遊物質の速度定数は大きく、低分子のピークの物質の速度定数は小さく、さらに、低分子側では、速度定数は再度大きくなる傾向を認めることができる。

しかしながら、 $k_i$  の分布の傾向に類似がみられても、値自身には、沈殿下水と2次処理水とは大きな相違が存在する。モデルの精密化も必要とされようが、同じ下水系の汚水といえども、種類が異なれば、COD(cr) による有機物のサイズ組成の情報のみでは、一律に扱うことができないことを示している。

他方、2次処理水間で比較すると、異なる処理場からの2次処理水であるにもかかわらず、その値は比較的類似している。

つぎに、計算値と実測値との比較の一例を図-140～図-148 に示す。各図の縦軸は、各棒グラフが示す数値の単純な総和が分画前の COD(cr) 値になるように補正されている。よくフィットしていることがうかがえよう。なお分散は、Y処理場の2次処理水、T処理場の2次処理水、およびT処理場の沈殿下水のそれぞれについて、 $3.034 \times 10$ 、6.892、 $6.840 \times 10$  であった。

以上、ゲルクロマトグラム変化の定量的取扱に関して検討を加えてきた。速度定数  $k_i$  の算定の結果は、実験結果の直感的把握と一致するものであるが、サイズ組成の情報によるオゾン処理効果の予測に関しては次のようになる。同じ下水系の汚水といえども、種類の異なる汚水の処理効果を定量的に予測する際には区別して検討する必要があるようだ。

他方、同種の汚水間では、2次処理水の速度定数に一定の変動があるにしても比較的類似していることからすれば、確率的手法が有効であり、一定の変動幅が許されるなら、これにより定量的予測が可能であろう。

## 第6節 汚水処理における各速度過程の検討

本章の最初にも述べたように、オゾン処理を構成する速度過程には、つぎにあげる過程が存在する。オゾンの水中への吸収、オゾンの自己分解反応、浮上分離、汚濁物質の酸化およびその存在が十分確かめられてはいないが、オゾン酸化生成物の自動酸化や揮発性の成分の放散などである。

これらの過程のうち、とりわけ重要なものは、オゾンの吸収、自己分解反応、浮上分離および酸化反応であろう。放散による除去は、純酸素ばっ気によっては、ほとんど認めることができないことより、放散の可能性を有するのは酸化生成物であり、ここでは、酸化に含めて考察する。また、浮上分離は、粗大な成分が卓越する沈殿下水等で寄与が著しいものであり、その他の系においては、さほど重要でないので、はぶくことにした。

上述の各過程を考慮して速度式を列記すると次のようになる。

まず、酸化については、前述のCOD(c r) 除去モデルに従うと、

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 AO \quad (3-64)$$

$$\frac{dB}{dt} = -k_2 BO + \rho k_1 AO \quad (3-65)$$

となる。

溶存オゾン濃度の変化については、次のように表わせる。

$$\frac{dO}{dt} = K_L a (O^* - O) - \beta \{ k_2 BO + (1 - \rho) k_1 AO \} - K_d O$$

ここに $\beta$ は、単位CODを除去するに要するオゾン量である。上式で $K_d$ は自己分解速度定数を表わしているが、ここでは、近似的に一次反応と仮定した。

ここで、前節までに得られた結果を整理すると次のようである。まず、沈殿下水のオゾン処理により得られた速度定数は、COD(c r) 除去過程を2分するならば、つぎのようである。

$$k_1 \approx 0.1 \sim 0.3 \quad (\ell/mg-O_3/min)$$

$$k_2 \approx 3.4 \times 10^{-4} \quad (\ell/mg-O_3/min)$$

一方、2次処理水の場合は、つぎのようであった。

$$k_1 \approx 0.03 \sim 0.5 \quad (\ell/mg-O_3/min)$$

$$k_2 \approx (3.4 \sim 14) \times 10^{-4} \quad (\ell/mg-O_3/min)$$

$k_1$  と  $k_2$  の値を比較すると、 $k_1$ 、 $k_2$  はそれぞれ  $10^{-1} \sim 10^{-2}$  および  $10^{-4} \sim 10^{-3}$

のオーダーであり、 $k_1$ のほうが $10^2$ 倍だけ大きく、このため、反応速度が大きい物質群Aはすみやかに消失するに比し、物質群Bはゆるやかにしか減少せず、物質群Aからの移行量をも含めると、増加する時期も存在する。

ところで、オゾン濃度の変化式において、 $K_L a$ 、 $K_d$ および、 $\beta \{ k_1 B + (1 - \rho) k_1 A \}$ の3者の間でそれらの値を比較すると、次のようになる。

$K_L a$ は通常の接触装置においては、 $10^{-1} \sim 10^0$ であるが、 $K_d$ は $10^{-2}$ のオーダーである。また、 $\beta \{ k_2 B + (1 - \rho) k_1 A \}$ は処理の初期においては、 $k_1 A$ の値が $k_2 B$ の値に卓越し、処理の終りにおいては、 $k_2 B$ が卓越するので、 $\rho = 0.2$ 、 $A$ 、 $B$ は、共にオーダー的には $10^1$ と想定すると、初期の $10^{-1} \sim 10^0$ のオーダーから $10^{-2}$ のオーダーへと変化する。

以上の各項のオーダーの評価から、以下のことが、うかがえる。すなわち、処理の初期においては、 $K_L a$ と $\beta \{ k_2 B + (1 - \rho) k_1 A \}$ とが同じオーダーであり、 $k_2$ は $10^1$ だけ小であるので、なかば拡散律速で処理が進むと考えられる。この結果、ガス吸収を効率的に行なうことが重要となる。

しかしながら、反応が進んだ状態では、 $\beta \{ k_2 B + (1 - \rho) k_1 A \}$ は $K_d$ と同じオーダーとなり、 $K_L a$ はこれらよりも $10^1$ だけ大きな値であると考えられ、反応律速で処理が進むと考えられる。また自己分解量が、酸化反応により消費されるオゾン量と同程度となり、処理にオゾンが有効に利用されなくなると考えられる。この段階のオゾン処理においては、少量の高濃度のオゾンを吸収させ、溶存オゾン濃度を高く維持すればよいと考えられる。

次に実際の処理における $COD(c_r)$ の挙動を検討するため以下の試算を行なった。なお、現象を表わす方程式系は次の仮定のもとで導出した。

- i) 液およびガスの流動はピストン流とする。
- ii) ガスと液との接触方式は向流接触とし、座標は液の流入端を $z = 0$ 、流出端を $z = z_0$ とする。
- iii)  $COD(c_r)$ 除去は前述の式に従うとする。
- iv) オゾンの自己分解反応はオゾン濃度の1次である。以上のi)～iv)の仮定より、次の方程式系が導出される。

$$dc_a/dz = (S/G) K_L a \{ D(1+z/10.3) C_a - C_w \} \quad (3-66)$$

$$dC_w/dz = (S/L) K_L a \{ D(1+z/10.3) C_a - C_w \}$$

$$-\beta \{ k_1 (1-\rho) A + k_2 B \} C_w T/z_0 - K_d (T/z_0) C_w \quad (3-67)$$

$$dA/dz = -(T/z_0) k_1 A C_w \quad (3-68)$$



$$dB/dz = (T/z_o) \{ -k_2 BC_w + \rho k_1 AC_w \} \quad (3-69)$$

ここに、 $C_a$  ; ガス側オゾン濃度 (10~50 mg/ℓ)

$C_w$  ; 溶存オゾン濃度

$K_L^a$  ; 液側基準総括物質移動容量係数 (1.0 /min)

$S$  ; 接触塔断面積 (0.0078 m<sup>2</sup>)

$G$  ; ガス流量 (0.001 ~ 0.003 m<sup>3</sup>/min)

$L$  ; 液流量 (0.001 ~ 0.002 m<sup>3</sup>/min)

$D$  ; 分配係数 (0.29)

$k_d$  ; 自己分解反応の速度定数 (0.021/min)

$T$  ; 液の滞留時間 (7.15 ~ 15.5 min)

$Z_o$  ; 塔の高さ (2.0 m)

$\beta$  ; 単位量の COD( $c_r$ ) を除去するに消費されるオゾン量 (2.0)

なお、( )内は計算に用いた数値を示すが、この他の数値として、 $\rho = 0.2$  ,  $k_1 = 0.1$  (ℓ/mg・min)  
 $k_2 = 0.00034$  (ℓ/mg・min) ,  $A = 24$  mg/ℓ , および  $B = 36$  mg/ℓ を用いた。計算方法は、ルンゲ、  
 クッタ法を用いた。

溶存オゾンのプロファイルを図-149に示す。図より明らかなように、注入率が大きくなるほど、 $G/L$ の効果が現われてくるが、殺菌処理の場合に想定されるような注入率15 ppm前後では、初期のオゾン濃度の相違を除けば、大差はない。オゾンによる殺菌処理では、閾値の存在が報告されていることからすれば、 $G/L$ の値を小さくし、高濃度のオゾンガスを送入するほうが、高濃度領域が生じ効果的であろう。

$G/L$ の値をパラメーターとして、残存COD( $c_r$ )の値をプロットしたのが図-150である。15ppm前後では、 $G/L$ の値にさほど依存せず、注入率だけが大きく影響する。また、 $G/L$ が $1/1$ と $1/2$ とでは、液の滞留時間が倍異なるが、残存COD( $c_r$ )にはほとんど差がないことにも留意すべきであろう。これは、 $k_1$ が大きな値をとることによると考えられる。

つぎにガス吸収率であるが、(図-151)これは主にガス流量に依存することがうかがえよう。ガス流量を少なくし、高濃度のオゾンガスを送入することにより、所定の注入率を得ることが、吸収率を高め、効果的に処理を行なう要点であろう。

最後に、ガス吸収率が大きく異なる3つの場合について、COD( $c_r$ )のプロファイルを図-152に示す。

まず第1に、反応速度の大きい物質群の酸化により、全体のCOD( $c_r$ )が減少している様子  
 がうかがえよう。

第2に、ガス流量が大きくなりガス吸収率が低下するに従い、すなわち、塔頂においても、オゾン濃度が高くなるに従い、塔全体でCOD(cr) 除去が行なわれるようになる様子がかげえよう。たとえば、オゾンガス濃度が $50 \text{ mg/l}$  の場合をとりあげ、各 $G/L$ 間で比較すると次のようである。 $G/L$ が $1/1$ の場合は、塔の下半分で約8割のCOD(cr) が除去されるが、 $G/L = 2/2$ 、 $G/L = 3/2$ の場合には、それぞれ、7割、5割が除去される。

以上の検討をふまえ、最後に気液接触装置のあり方についてふれることにする。2次処理水や沈殿下水のオゾン処理においては、反応速度が大きく異なる、2つ以上の段階に分けることができる。このうちの反応速度が大きい初期の段階だけを問題とする場合には、 $K_L a$  の大きな接触装置が有効であろう。また、ひきつづくゆるやかに反応が進む段階をも含めて処理を行なう場合には、初期の滞留時間が短かく $K_L a$  の大きな装置と、ひきつづく比較的滞留時間を長くとれる装置とを用いるのが適切であろう。前者では、主として注入率に着目して注入すればよく、オゾン濃度にはさほど注意する必要はない。後者では、溶存オゾン濃度を高く維持するため高濃度で少量のオゾンを注入するのが適切であろう。

## 第7節 要 約

本章では、オゾン処理を構成する速度過程について考察を加えた。

第2節においては、オゾンの自己分解反応と水中への吸収について考察を加えた。オゾンの自己分解速度はpHが中性からアルカリ性へ高くなるに従いpH値に比例して大きくなり、アルカリ側では、ガス吸収速度や処理効果に対する影響が無視できない程度にまで大きくなるようだ。自己分解速度は、アルカリ側、中性付近、ならびに酸性側のそれぞれにおいて、オゾンの1次、1.5次ならびに2次とみなすことができることを示した。また、自己分解反応に及ぼす容器壁面ならびに水温の影響についても検討を加えた。オゾンの水中への吸収については、文献的に整理分析すると共に、pHが高くなると、液境膜内での自己分解速度が無視しえなくなり、 $K_G a$  が大きくなることを示した。

第3節においては、2次処理水のCOD(cr) 除去速度に関し検討を加え、次式で示される数式モデルを定式化し、これによりCOD(cr) 除去過程が良好に表現されることを示した。

$$dc/dt = (1-\rho) k_1 AO - k_2 BO$$

また、上式を用いていく種類の2次処理水について速度定数を求めた。この結果、 $k_1$ 、 $k_2$  は

$$k_1 = 0.03 \sim 0.5 \text{ ( } \ell\text{-液/mg-O}_3\text{/min) }$$

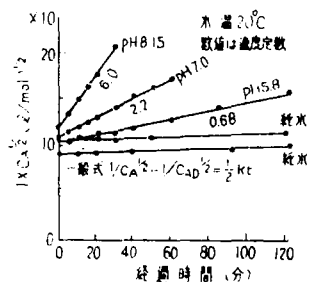
$$k_2 = 3.4 \times 10^{-4} \sim 1.4 \times 10^{-3} \text{ ( } \ell\text{-液/mg-O}_3\text{/min) }$$

のようであった。上記のように、2次処理水ごとに速度定数が異なるのは、有機物のサイズによってオゾンとの反応性が大きく異なり、サイズ組成が2次処理水ごとに異なることに起因しているようだ。このことより、サイズ組成がわかればオゾン処理の難易を予測しうるようだ。

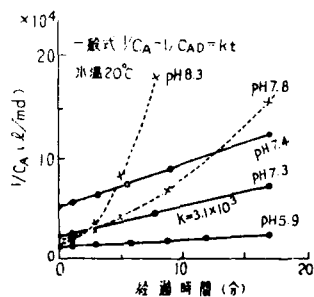
第4節では沈殿下水のCOD( $c_r$ )除去速度に関し、2次処理水の場合にアナロジーして定式化し、速度式中の各係数の値を求め、2次処理水の場合と比較検討した。また、COD( $c_r$ )除去過程を3段階に区分して、各段階の特徴を考察した。この結果、実用上からは、処理の初期の第1段階が最も重要であることが明らかとなった。

第5節では、サイズ組成<sup>1)</sup>変化の定量化に関し検討を加えた。まず、サイズ組成<sup>1)</sup>変化を表す数式モデルを定式化し、このモデルによりサイズ組成<sup>1)</sup>の各成分の変化を表す速度定数を、3種の汚水について求めた。求められた速度定数は、浮遊物質、高分子物質で大きく、低分子側のピーク近辺の物質では小さく、さらに低分子側では再度大きくなるという傾向を示した。速度定数の分布の傾向は、各場合とも類似していたが、数値自身の一致は十分であるとは言えず、モデルの検討も必要とされようが、サイズ組成の情報だけによっては処理効果を必ずしも十分に予測しえないようだ。ここに、確率的取扱いを取り入れる必然性も存在しているようだ。

第6節においては、ガス吸収速度、COD( $c_r$ )除去速度、ならびに自己分解速度の3者の関係を、第4節までに求めた値を基にして検討を加えるとともに、向流式オゾン接触装置におけるCOD( $c_r$ )除去について計算を行なった。オゾン処理の初期は反応速度が大きく、なかば拡散律速で処理が進み、処理時間が長くなるにつれ反応律速に移行する。それゆえ、処理の初期には、 $K_L a$ を大きくしてすみやかにオゾンを吸収させ、以後は少量で高濃度のオゾンにより溶液中のオゾン濃度を高く維持することが効率的であるといえよう。オゾン注入率が低い場合には、反応速度の大きい物質だけが酸化され、COD( $c_r$ )除去率はオゾン注入率によってほぼ決定されるようだ。



(a) 溶存オゾンの自己分解速度



(b) 溶存オゾンの自己分解速度  
現場実験

図-100 オゾンの自己分解  
(土屋江ら<sup>63)</sup>)

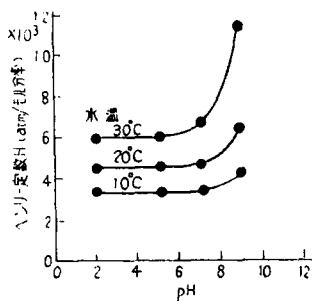


図-103 pH の影響  
(土屋江ら<sup>63)</sup>)

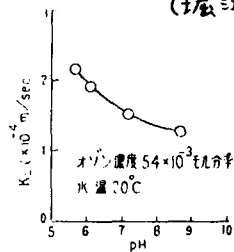


図-105 pH 値の  $K_L$  への影響  
(村木<sup>65)</sup>)

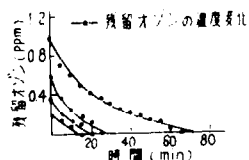


図-101 残留オゾンの分解  
(出口ら<sup>77)</sup>)

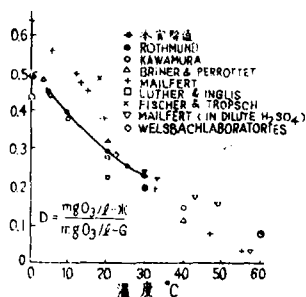
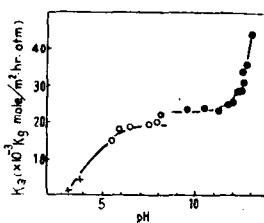


図-102 分配係数  
(土屋江ら<sup>63)</sup>)



+  $H_2SO_4$  による初期 pH 調整  
○  $KH_2PO_4-Na_2HPO_4$  (0.15mole) 緩衝液  
●  $H_3BO_3-Na_2B_4O_7$  (0.15mole) 緩衝液  
●  $Na_2B_4O_7-NaOH$  (0.15mole) 緩衝液  
オゾン濃度 35.0 mg/l, ガス流量 0.5 l/min,  
温度 24.5°C

図-104  $K_G$  と pH の関係  
(セメダら<sup>66)</sup>)

表-20 緩衝溶液

pH 域	試 薬 名
1.0～ 2.2	0.2 M 塩化カリウム 0.2 N 塩酸
5.2～ 8.3	M/30 リン酸二水素カリウム M/30 リン酸水素二ナトリウム
9.4～11.0	0.2 M ホウ酸+0.2M塩化カリウム 0.2 M 炭酸ナトリウム
11.0～12.0	0.1 M リン酸水素二ナトリウム 0.1 N 水酸化ナトリウム

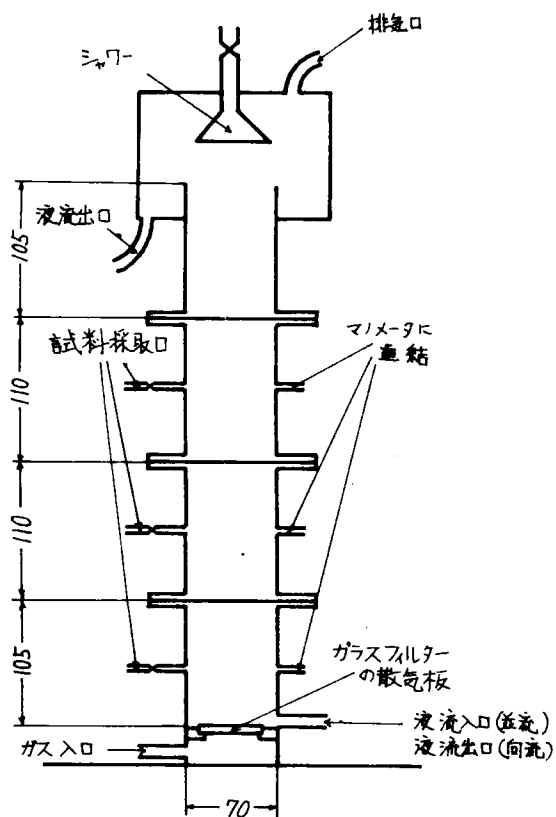


図-106 連続式オゾン接触装置

表-18 Hewes &amp; Davison による自己分解速度

pH	温度 (°C)	反応次数	速度定数
2	40	2.0	0.01186 ( $\ell/\text{mg}\cdot\text{hr}$ )
	50	"	0.03830 ( " )
4	30	2.0	0.00368 ( $\ell/\text{mg}\cdot\text{hr}$ )
	40	"	0.01514 ( " )
	50	"	0.03899 ( " )
	60	"	0.14946 ( " )
6	10	2.0	0.00491 ( $\ell/\text{mg}\cdot\text{hr}$ )
	20	"	0.01833 ( " )
	30	"	0.08114 ( " )
	40	"	0.21361 ( " )
	50	"	0.89979 ( " )
8	10	1.0	4.1735 (1/hr)
	20	"	12.1520 ( " )

表-19 各研究者による自己分解の研究結果

研究者	pH 値	温度 (°C)	反応次数
Alder & Hill	1~2.8	0~27	1
Stumm	7.6~10.4	1.2~19.8	1
Weiss	2~8	0	$\frac{3}{2}$
Kilpatrick et al.	0~6.8, 13	25	$\frac{3}{2}$ , 2
Rankas et al.	5.4~8.5	5~25	$\frac{3}{2}$
Rothmund & Burgstaller	2~4	0	2
Serfnewald	5.3~8	0	2
Hewes & Davison	2~4	30~60	2
"	6	10~50	$\frac{3}{2}$ ~2
"	8	10~20	1

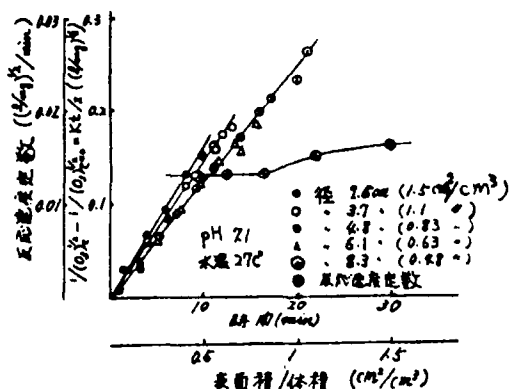


図-107 自己分解反応に対する壁面の影響

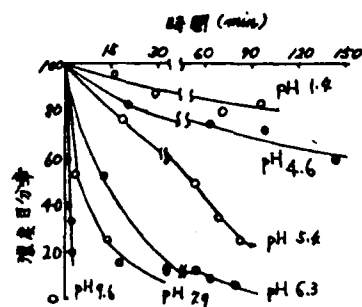


図-108 溶存オゾンの経時変化

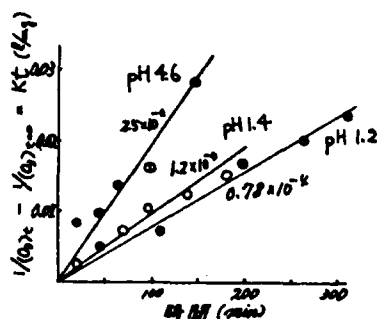


図-109 2次反応に対する適合性

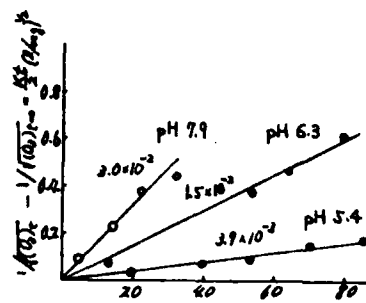


図-110 1.5次反応に対する適合性

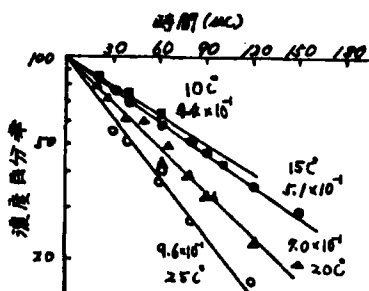


図-111 pH 9.6における自己分解の温度に対する依存性

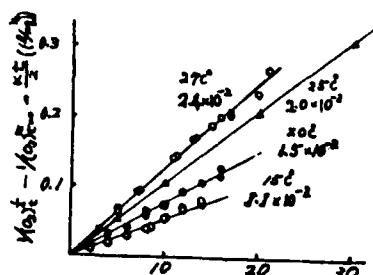


図-112 pH 7.1における自己分解の温度に対する依存性

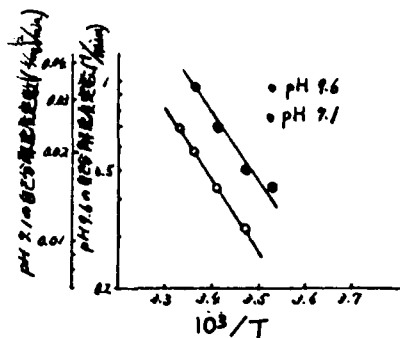


図-113 アレニウスプロット

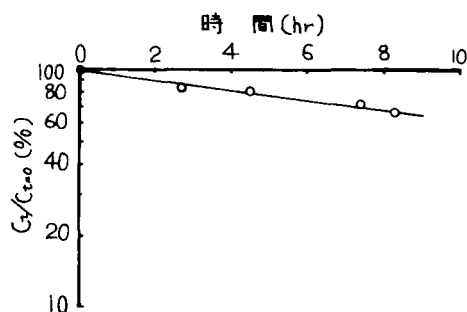


図-115 飽和水蒸気圧下における自己分解

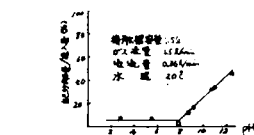


図-114 連続式接触装置における自己分解

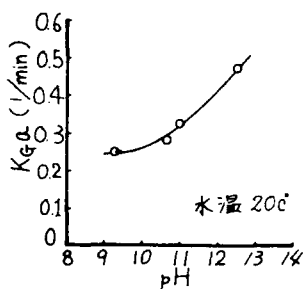


図-116 pH による  $K_{ga}$  の変化

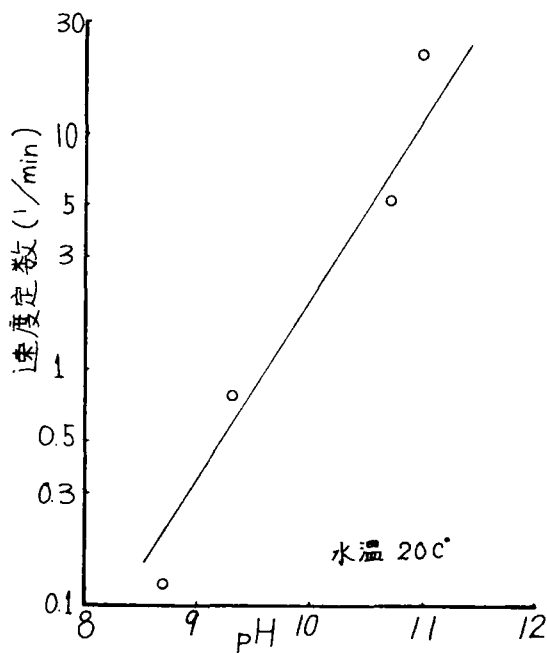


図-117 速度定数の pH 依存性

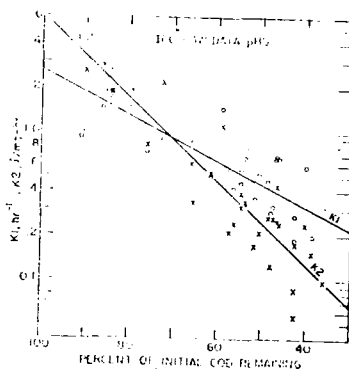


図-118 Variation of First Order ( $K_1$ ) and Second Order ( $K_2$ ) Reaction Rate Constants Calculated from Raw COD Data for IPC<sup>\*</sup> (Kirk<sup>10</sup>) Pretreated Feed at pH  $9.0 \pm 0.3$   
\*IPC=Lime clarified raw wasteWater



表-21 ゲルクロマトグラフィーの条件

ゲル	セファデックスG-25
ゲルベッド	φ40×830
フラクションボリューム	15 ml
流速	1.85 ml/min
溶離液	イオン強度0.02の硫酸カルシウム

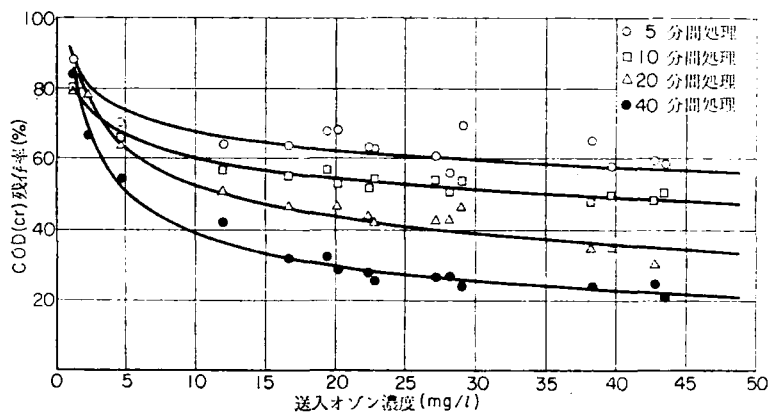


図-119 送入オゾン濃度とCOD(Cr) 残存率

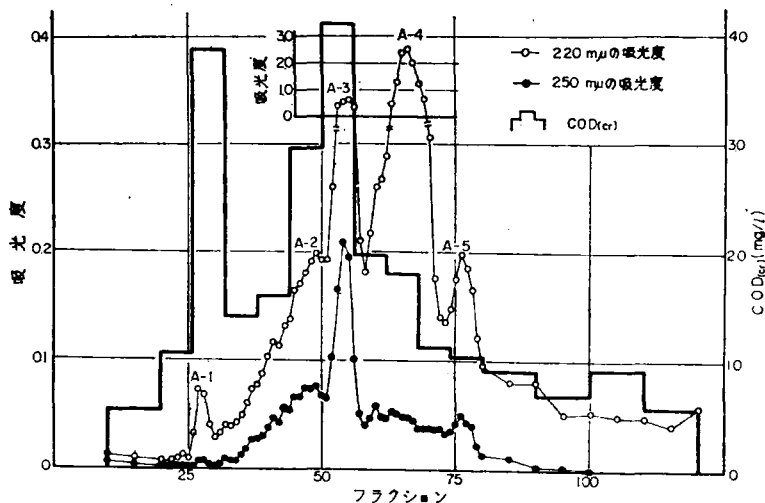


図-120 2次処理水の分画 (セファデックスG-25による)

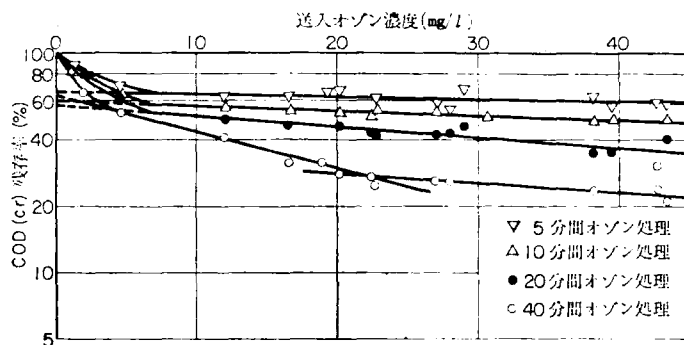


図-121  $k_2$  の分離

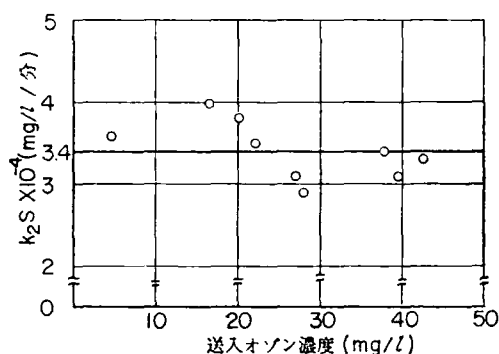


図-122  $k_2$  の値

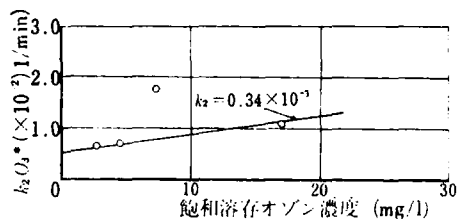


図-124 Y 処理場の 2 次処理水の  $k_2$

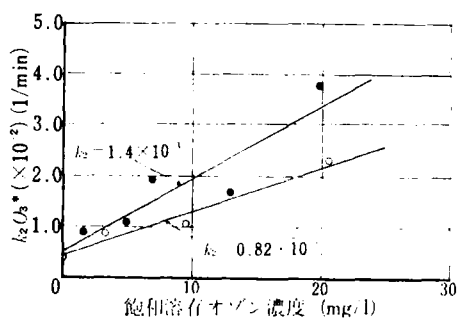


図-123 T 処理場の 2 次処理水の  $k_2$

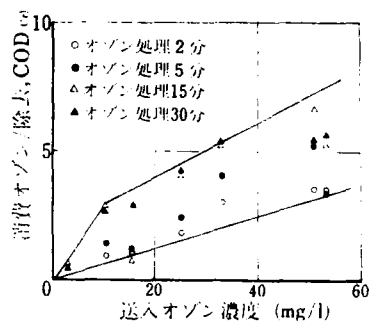


図-125 T 処理場の 2 次処理水の消費オゾン / 除去 COD (Cr)

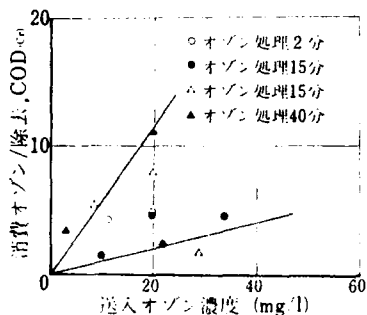


図-126 Y 処理場の 2 次処理水の消費オゾン / 除去 COD (Cr)

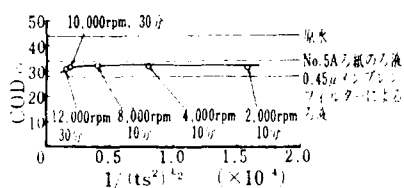


図-127 浮遊物質の遠心分離

注) 粒径d時間t(分), 回転数S(rpm)との間には,  $d \propto \frac{1}{(ts^2)^{1/2}}$  なる関係がある (73)

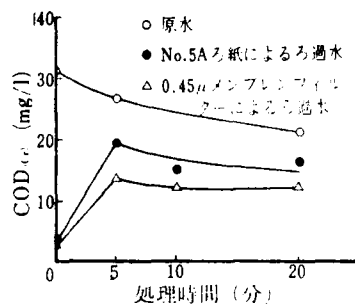


図-128 浮遊物質オゾン処理

表-22 各物質群のオゾン処理の条件

	浮 物 質	高 分 子	低 分 子
送入オゾン濃度 (mg/ℓ)	9.92	8.03	8.12
pH の変化	7.80→7.90	7.70→7.90	8.08→7.99

注) 他の条件は表-4 と同じ

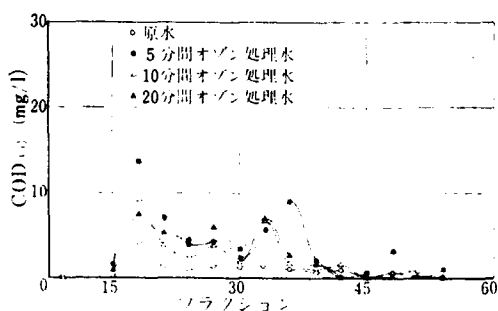


図-129 浮遊物質のオゾン処理

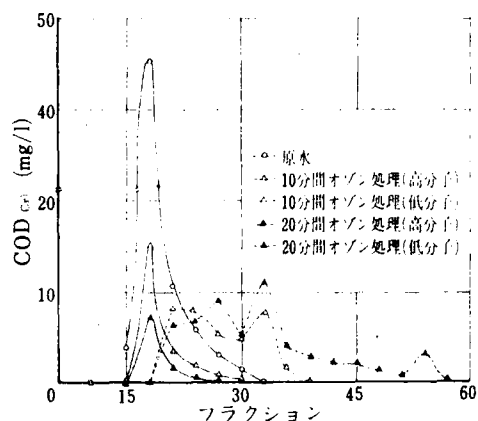


図-130 高分子のオゾン処理

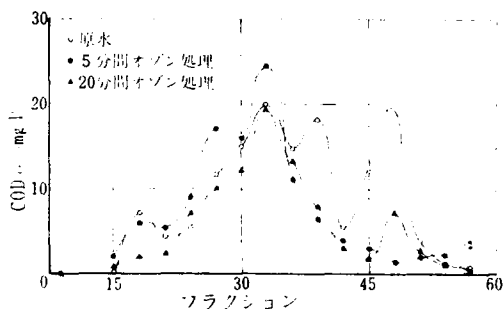


図-131 低分子のオゾン処理

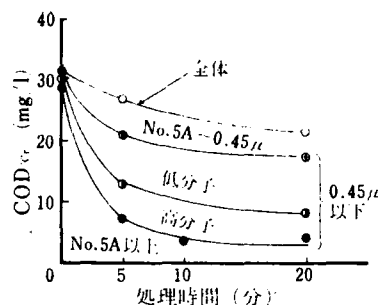


図-132 浮遊物質のオゾン処理による経時変化

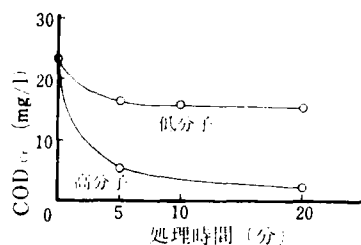


図-133 高分子のオゾン処理による経時変化

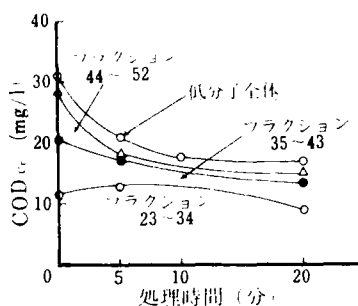


図-134 低分子のオゾン処理による経時変化

表-23 速度定数の比較

		0～5分	0～10分	0～20分
COD <sub>(Cr)</sub> の除去速度	浮遊物質	$8.0 \times 10^{-3}$		$4.1 \times 10^{-3}$
	高分子	$2.0 \times 10^{-2}$	$9.7 \times 10^{-3}$	$5.1 \times 10^{-3}$
	低分子	$2.3 \times 10^{-2}$	$1.4 \times 10^{-2}$	$7.6 \times 10^{-3}$
浮遊物質の減少速度*		$6.9 \times 10^{-2}$		
高分子の減少速度**		$7.1 \times 10^{-2}$		
フラクション 35~43***		$3.5 \times 10^{-2}$		
フラクション 44~52***		$1.0 \times 10^{-1}$		

\*浮遊物質のオゾン処理により求めた値

\*\*高分子のオゾン処理により求めた値

\*\*\*低分子のオゾン処理により求めた値

表-24 消費オゾン/除去COD<sub>(Cr)</sub>

			0～5分	0～10分
S	S		0.30	2.5
高	分	子	1.3	11
低	分	子	1.2	3.9

表-25 2次処理水の組成

	S	S	高分子	低分子				他
				フラクション 23~34	フラクション 35~43	フラクション 44~52		
T処理場	16.8%	26.7%	9.8%	10.5%	10.5%	4.7%		
Y処理場	34.6%	16.2%	12.5%	8.7%	8.7%	12.5%		

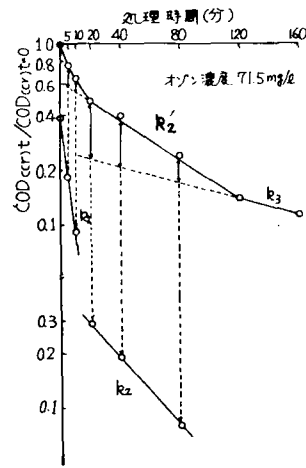


図-135 COD(Cr) 除去過程

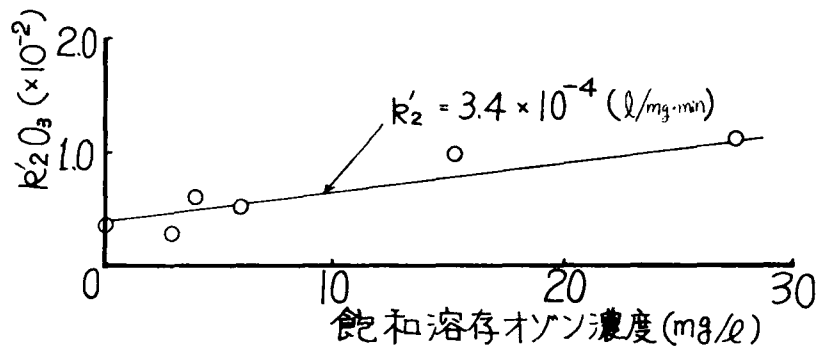


図-136  $k'_2$  の値

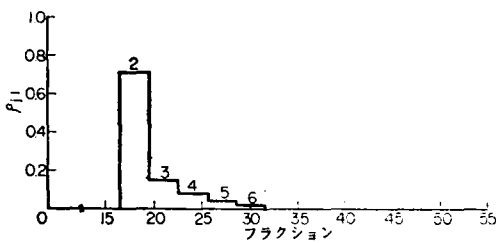


図-137  $p_{11}$  の分布

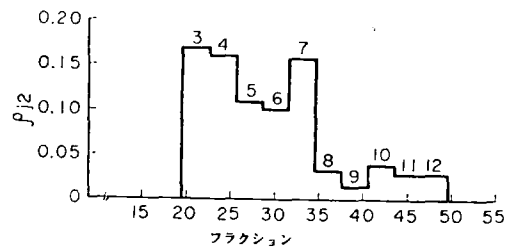


図-138  $p_{12}$  の分布

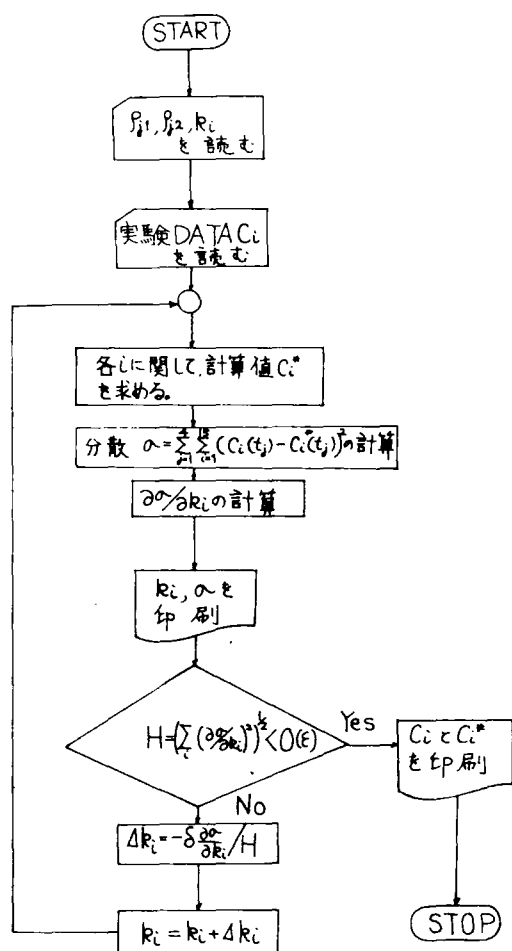


図-139 計算のフローチャート

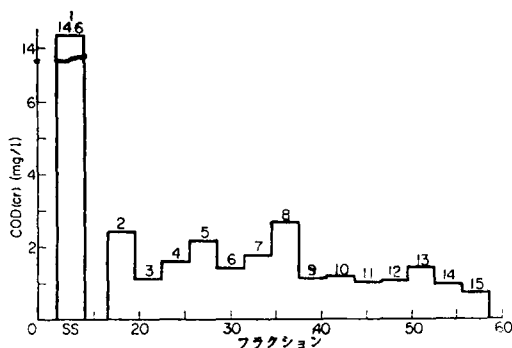


図-143 Y 処理場の 2 次処理水

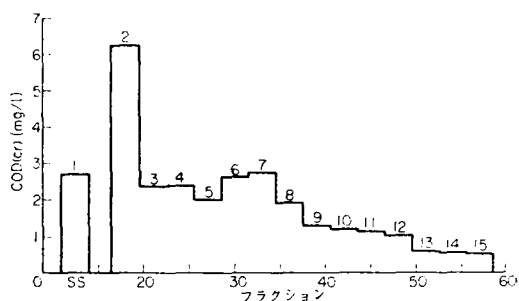


図-140 T 処理場の 2 次処理水

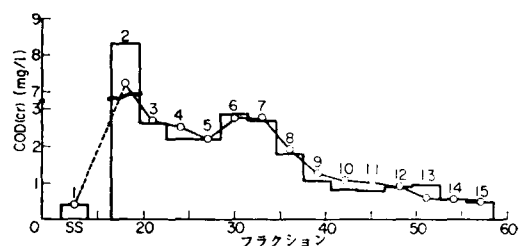


図-141 オゾン 1 分処理 (T 処理場の 2 次処理水)

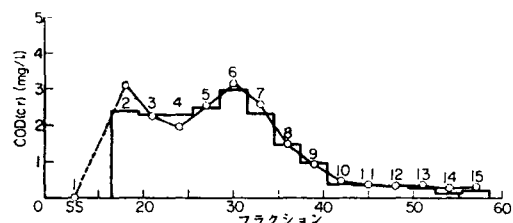


図-142 オゾン 10 分処理 (T 処理場 2 次処理水)

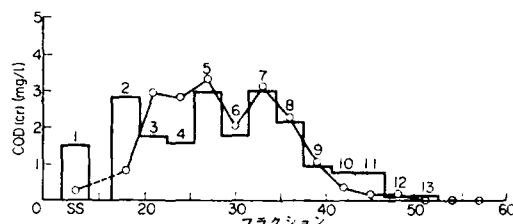


図-144 オゾン 15 分処理 (Y 処理場の 2 次処理水)

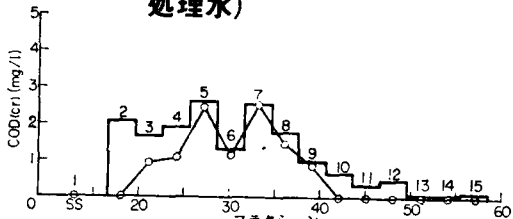


図-145 オゾン 40 分処理 (Y 処理場の 2 次処理水)

表-26 速度定数 ( $l/mg/min$ )

成分	T処理場の 2次処理水	Y処理場の 2次処理水	T処理場の 沈殿下水
1 (SS)	0.642	0.447	0.0108
2 (高分子)	0.0320	0.451	0.0200
3	0.0186	0.0875	0.0072
4	0.0213	0.0718	0.0065
5	0.0010	0.0243	0.0021
6	0.00	0.0437	0.0020
7	0.0113	0.0191	0.0011
8	0.0076	0.0328	0.0006
9	0.0140	0.0176	0.0005
10	0.0402	0.214	0.0004
11	0.0457	0.275	0.0003
12	0.0470	0.267	0.0016
13	0.0196	0.460	0.0006
14	0.0240	0.278	0.00
15	0.0171	0.397	0.0003

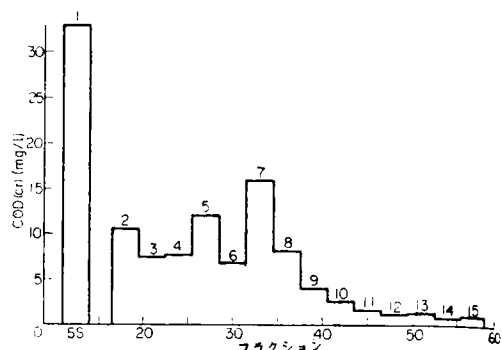


図-146 T 処理場の沈殿下水

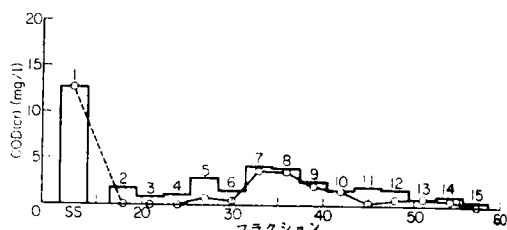


図-147 オゾン15分処理 (T 処理場の沈殿下水)

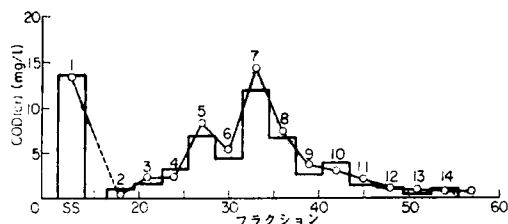


図-148 オゾン75分処理 (T 処理場の沈殿下水)

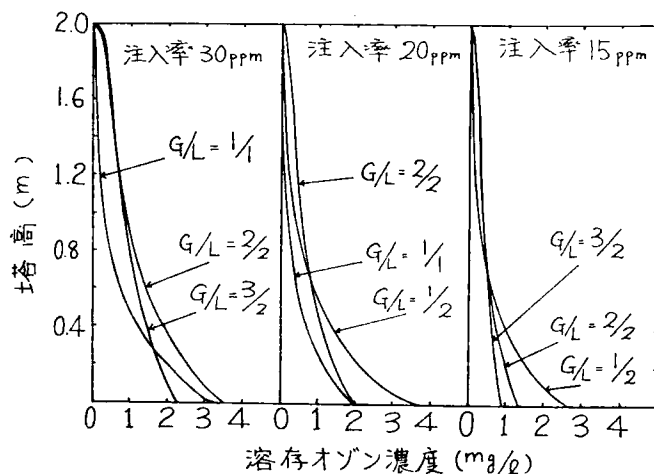


図-149 溶存オゾン濃度のプロファイル

注:  $G/L$  は ( $l/min/l/min$ ) を示す。

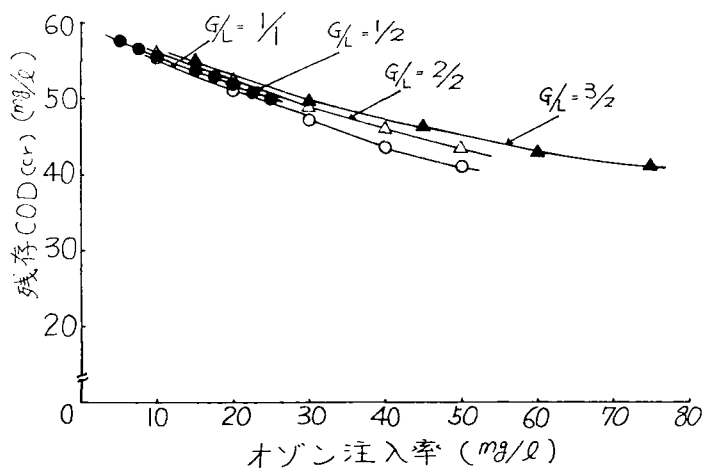


図-150 注入率とCOD (Cr) 除去

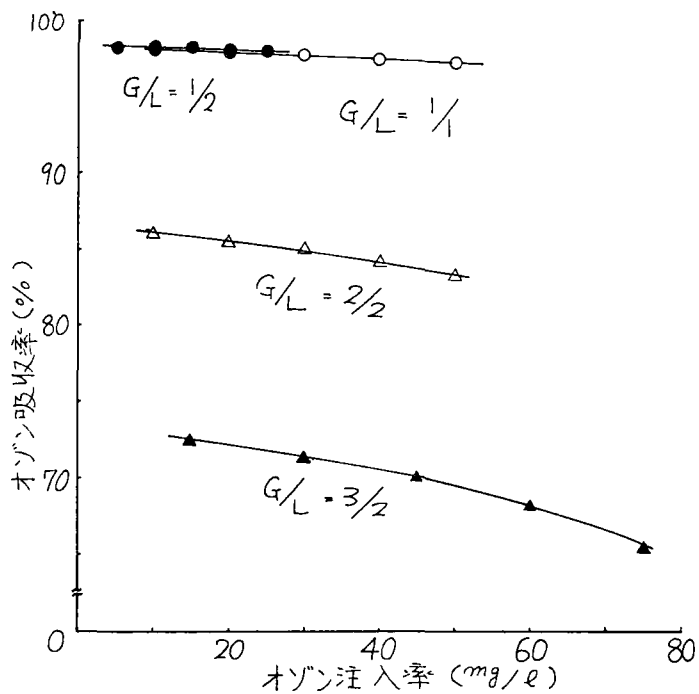


図-151 注入率と吸収率



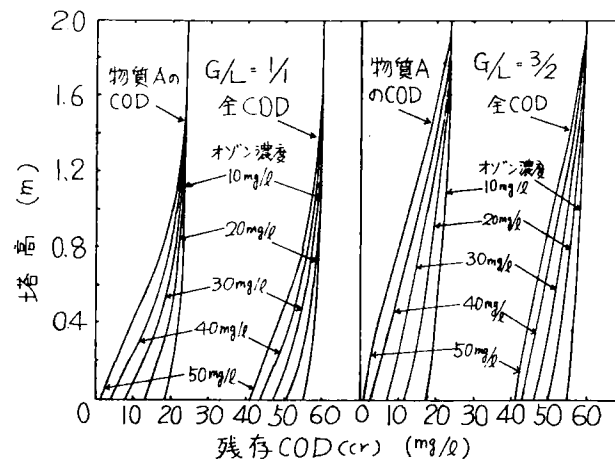


図-152 COD(Cr) のプロフィール

## 第 4 章 水処理システムにおけるオゾン処理

### 第 1 節 概 説

オゾンの反応特性ならびに、汚水に対するオゾン処理の処理特性、および処理における速度過程については、2、3章で述べた。ここでは、これらの結果を踏まえ、汚水処理へのオゾン処理の適用に関し、いくつかの例について検討を加える。

オゾン処理は、すでに明らかにしたように、質変換を中心とする処理方法であり、水処理プロセスを構成する他の単位操作と有効に結合されてはじめてその卓越した質変換能力を活用しうるものと考えられる。

そこで、オゾン処理の適用が、コストの面から判断して当面可能であると考えられる場合をとりあげ、その場合におけるオゾン処理の効果について検討を加えた。

ここでとりあげたのは、汚水の最終処理として主に殺菌効果を活用する場合と、活性炭処理の前処理として活性炭処理の効率化を目的とした場合とである。

本章の構成は次のようになっている。

第 2 節においては、オゾン処理の操作特性について考察する。オゾン処理は、いくつかの点で他の処理法と比較して卓越した操作特性を有するが、ここでは、文献考察を中心にオゾン処理の操作特性について検討する。

第 3 節においては、汚水の最終処理の段階において、殺菌を中心とした水質改善法として、オゾン処理を用いる場合の効果を検討する。オゾン処理の効果を明確にするために塩素処理と比較しながら検討を加えた。

第 4 節においては、活性炭処理の前処理としてオゾン処理を用いる効果について検討を加える。

第 5 節においては、以上述べたオゾン処理の位置付けをも含めて、オゾン処理の研究において残された今後の課題についてふれることにする。

### 第 2 節 オゾン処理の操作特性<sup>74)</sup>

ここでは、文献的考察を中心に操作特性について、検討を加える。

オゾン処理は、操作特性においても他の水処理法と比較して、いくつかの点で卓越した特徴を有している。オゾン処理の特徴を列記すると次のようである。

- ① 生物処理や凝集沈殿処理のように汚泥の生成がない。
- ② 凝集沈殿処理や塩素処理のように、処理水に不必要な無機塩の増加をひきおこさないばかりか、かえって溶存酸素の増加をもたらす。

- ③ オゾンと汚濁物ならびにバクテリアとの反応は初期の段階ではすみやかに進行し、この段階を活用するならば他の処理法に比較して、処理時間は短かく、この結果必要とされる装置の容量等は小さくてすむ。
- ④ 活性炭処理や砂ろ過などのように、再生、逆洗などの操作が不必要である。
- ⑤ オゾンの発生は、現場で容易に適時適量だけ行なうことができる。
- ⑥ オゾン処理は電氣的に制御が容易であり、自動化を比較的達成しやすい。
- ⑦ オゾン処理は、運転を停止しても活性炭処理のように、藻類が繁茂するなどの維持管理上の困難な問題が少なく、不規則な運転に容易に対応しうる。
- ⑧ 安全管理上の問題としては、漏出の問題があるが、塩素の場合と異なり電氣的に発生を行なわせているので、事故が生じたときに容易に発生を停止させることができる。

また、人がオゾンを感得しうる濃度は、人体に対してさほど影響を有しないごく低濃度(0.1 ppm程度)であると言われており、<sup>76) 77)</sup> 対策がとりやすいと考えられる。さらに、オゾンは壁面等と接触することにより容易に分解すると言われているが、<sup>78)</sup> この点も安全管理上都合のよい特性であろう。

以上、オゾン処理の操作特性について述べてきた。オゾン処理が真変換を中心とする処理法であることを合わせて考えるならば、これらの操作特性は水処理システム中にオゾン処理を位置付ける場合に大きな自由度をオゾン処理にもたらしめていると言えよう。

これらのことから、オゾン処理を水処理システム中へ導入する際には、導入箇所について、多くの場合が考えられるが、それらのうちいくつかの場合について次節以下で検討することにする。

### 第3節 汚水の殺菌法としてのオゾン処理

#### 3-1 概 説

わが国の水処理システムにおいては、殺菌法として塩素が広く用いられている。ところが、後述するように塩素処理においては、有機塩素系の化合物が生成されることが、近年数多く報告されるに至っている。他方、オゾン処理においては、2章で述べたように、汚水の生物分解性を向上させることが考えられ、処理後の生成物の点からはオゾンのほうが安全性が高いのではないかと考えられる。

また、殺菌力の点でも、オゾンのほうが塩素よりも強力であり、とりわけ、ウィルスの不活性化の効果では、オゾン処理は塩素処理の比ではなく、オゾン処理の優位性が主張されている。

(3-2-1 参照)

また、上水において重要となる殺菌剤の残留性は、汚水の殺菌においては、殺菌後の処理水が水系へ放流されることを想定するならば、生態系に及ぼす影響が懸念されこそすれ、必要条件とはならないであろう。事実、後に述べるように、残留塩素の毒性がいくつか報告されている。この点について、オゾン処理においては、自己分解反応と共存物質の酸化により、残留オゾンはすみやかに消失すると考えられる。したがって塩素処理においては、十分な殺菌効果を得ようとすると残留塩素の毒性という問題にぶつかるが、オゾン処理においてはこのような問題はほとんど生じないものと考えられる。

しかしながら、オゾンは、塩素に比して酸化力が強力であるがゆえに、殺菌だけを目的とした場合には共存物質の酸化も並発して生じ、注入率は大きくなり、コスト高になる傾向がある。

しかし、上述の事実は、脱色、脱臭、有機物の酸化・分解等の付加的な効果も含めた、汚水の殺菌法としてオゾン処理を採用するならば、塩素に比して多くの効果が得られることを示していると言えよう。

本節では、塩素処理と対比しつつ、①殺菌力、②酸化力、および③生物に与える影響、の各側面から汚水の殺菌法としてのオゾン処理について2次処理水を例にして検討を加える。本節の構成は次のようになっている。

3-2においては文献的に検討を加える。3-3では、2次処理水中の浮遊物質の存在が両処理法の処理特性に対してどのように影響するかを検討し、3-4では、処理水中の物質を主としてサイズにより5つの物質群に分けて、各物質群の自然水系の微生物に与える影響を検討した。同時に、両処理法の酸化特性についても考察した。さらに3-5では、3-3で得られた結果と3-4で得られた結果との関連について検討を加えた。最後に3-6で本節のまとめを行なった。

### 3-2 従来の研究

本項では、オゾン処理ならびに塩素処理について、次のような視点から文献的に検討を加える。まず処理効果として、

#### (1) 殺菌効果

#### (2) 有機物の酸化特性

に関して整理分析し、ついで

#### (3) 処理水の微生物に与える影響

について検討を加える。以下に、各項目ごとに検討する。

#### 3-2-1 殺菌効果の比較検討<sup>1) 37)</sup>

オゾンによる飲料水の殺菌に関する研究は、すでに1890年代に始まっており、Ohlmüllerによって腸チフス菌、コレラ菌等に対する殺菌効果が報告されている。それ以後、数多く

の研究者たちによってオゾンの殺菌効果や、オゾンと塩素との殺菌効果の比較がなされてきた。それらの研究の総括が、A. D. Venosa<sup>7)</sup>, Majumdar<sup>79)</sup>や田口<sup>80)</sup>によってなされている。ここでは、これらを基に、塩素処理とオゾン処理との比較に重点をおいて考察する。

オゾンと塩素とは、共に化学的酸化力によって殺菌効果を有する。しかし、両者の殺菌のメカニズムについては、必ずしも十分にはわかっていないようではあるが、次のように言われている。オゾンでは、細胞膜を破壊し、結果として細菌はバラバラに分解され死に至る。他方、塩素では直接微生物の酵素に作用し、これを破壊することにより微生物を死に至らしめる。事実オゾン処理を施すと、細胞膜が破壊され細胞質が飛散することが確かめられている。

Calmette<sup>81)</sup>らは水中の病原性細菌をオゾン処理し、オゾンの殺菌作用にはつぎのような選択性があることを報告した。ほとんど全ての病原菌や蛍光菌、大腸菌、変形菌、霊菌などは急速に殺菌されるが、枯草菌、緑色ペニシリンなどは抵抗性が強く、長時間の処理によらなければ効果をあげることはできない。また Thirumurchi<sup>82)</sup>は幾人かの研究者たちによって報告されたデータから、オゾンとバクテリアとの反応は水中に存在する有機物質の酸化と平行して起ると結論を下した。

Smith<sup>83)</sup>らや Leiguarda<sup>84)</sup>らは、オゾンと塩素の殺菌作用について各種の研究を行ない、オゾンは pH による影響が少なくほとんど瞬間的に作用し、塩素よりもすぐれていることを示した。すなわち、27.5°C、pH 5.0 において5分間で殺菌を行うためには、オゾンでは残留オゾンが 0.13 mg/l ~ 0.20 mg/l 必要であるのに対して、塩素では残留塩素が 2.7 mg/l 必要である。また、温度 27.5°C、pH 8.0 において 7.5 分間で殺菌を行うためには、オゾンでは前と同じく残留オゾンが 0.13 mg/l ~ 0.20 mg/l 必要であるのに対して、塩素では残留塩素が 7.9 mg/l 必要であることを示した。とくに大腸菌群は、オゾンに対し非常に敏感で温度 (10~24°C) pH (6~8) にあまり影響されずに殺菌されることを報告している。

Ingols<sup>85)</sup>らは、塩素とバクテリアとの反応は漸進的に起るが、オゾンとバクテリアの反応は閾値濃度に達すると急激に起ると結論した。図-153はその様子を示している。また彼らは、オゾン、塩素、2酸化塩素、クロラミンについての酸化力を、それぞれ順に、2.5, 1.3, 1.25, 0.9 であると報告している。

Kessel<sup>86)</sup>らは、ウイルスに対するオゾンと塩素との効果について比較研究し、小児まひウイルスを不活性化するには塩素よりもオゾンの方が効果的であると報告している。すなわち、ウイルスを不活性化するに要するそれぞれの濃度と時間は同一条件下でつぎのようであったことを報告している。

オゾン：0.05 ~ 0.45 mg/l ----- 2分間の接触が必要

塩素； $0.5 \sim 1.0 \text{ mg/l}$  -----  $1.5 \sim 2$ 時間の接触が必要

Perlman は  $0.7 \text{ mg/l}$  の残留オゾン濃度により，4分間でウィルスを0.01%のレベルにまで減少させうることを報告している。さらに，彼は  $0.7 \text{ mg/l}$  以下のオゾン濃度ではウィルスの不活性化は満足すべきものではないが，それ以上のオゾン濃度では99.9%以上のウィルスの不活性化が達成されるので， $0.7 \text{ mg/l}$  のオゾン濃度が閾値であると報告している。

他方，Majumder<sup>81)</sup> は小児まひウィルスをオゾン処理して，図-154，155に示す結果を得ており，これらの図よりオゾン濃度と接触時間が小児まひウィルスの生存率を決定する重要な因子であることを見出した。さらに，図-156より，閾値濃度が約  $1.0 \text{ mg/l}$  であること，ならびに閾値濃度を境界にして小児まひウィルスの不活性化の速度メカニズムが異なることを見出し，（図-157）次のような関係式を提案している。

$$C \cdot t = 0.18^{-0.86} ; C < 1.0 \text{ mg/l} \quad (4-1)$$

$$C \cdot t = 0.13^{-0.36} ; C > 1.0 \text{ mg/l} \quad (4-2)$$

ここに，C；水中のオゾン濃度（ $\text{mg/l}$ ）

t；接触時間（分）

s；小児まひウィルス個体の生存数

彼らはこの関係が蒸留水（triple distilled water），下水の1次処理水，ならびに2次処理水のような違ったタイプの水に対してもみられることを報告している。

実際の汚水中のバクテリアならびにウィルスの殺菌効果についても，多数の報告が見うけられる。

Hutchison は，2次処理水中の fecal coliform をオゾン殺菌し， $15.2 \text{ mg/l}$  のオゾン注入率，22分間の接触で99%除去できることを報告している。

Nebel<sup>49)</sup> は，2次処理水の殺菌について  $15 \text{ mg/l}$  のオゾン注入率で COD 29%，濁度 70%，BOD 15% の除去を伴って殺菌がなされ，fecal coliform, total coliform, fecal streptococci はそれぞれ平均  $103 \text{ ケ} / 100 \text{ ml}$ ， $500 \text{ ケ} / 100 \text{ ml}$ ， $9 \text{ ケ} / 100 \text{ ml}$  まで減少したと報告している。

Tittlebaum は，2次処理水中のウィルスの不活性化に対して  $15 \text{ mg/l}$  のオゾン注入率で  $f_2$ -bacteriophage が完全に破壊され，これはバクテリアに対するよりもすみやかであると報告している。

わが国においても，オゾンの殺菌効果に関していくつか報告されている。池畑<sup>82)</sup> は， $10 \sim 20 \text{ mg/l}$  のオゾン注入率が，2次処理水の殺菌に十分な量であると報告している。

田口<sup>80)</sup> は下水と浴湯をオゾン処理し，図-158に示すような結果を得ている。これによれば

オゾン通気量が  $0.07 \sim 2 \text{ mg/l/min}$  であり極端に低い値ではあるが、下水の場合で30～40分で、浴湯の場合では20～30分で大腸菌群は0になっている。この値は注入率に換算すれば、下水で  $2 \sim 3 \text{ mg/l}$ 、浴湯で  $1.4 \sim 2 \text{ mg/l}$  程度になるが、ごく低オゾン濃度のため、他のデータとの定量的比較は困難である。

辰野ら<sup>80)</sup>は表-27と図-159に示すような結果を得ている。表-27よりオゾンの殺菌効果は水温が  $5^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$  の範囲においては、高温の場合がより効果的であることがうかがえよう。

鈴木ら<sup>80)</sup>は下水系の細菌のオゾン処理を行ない、下水の殺菌には  $62.5 \text{ mg/l}$ 、し尿脱離液の殺菌には  $105 \text{ mg/l}$  のオゾン量が必要であり、また微生物の種類によって殺菌効果が異なるが、一般に下水系の細菌では  $6.9 \text{ mg/l}$ 、糸状菌では  $10 \sim 20 \text{ mg/l}$  のオゾン量で目的を達成できると述べている。

以上、汚水におけるオゾンの殺菌効果を中心について検討を加えてきたが、とくに2次処理水の場合にはオゾン注入率が  $15 \text{ mg/l}$  前後であれば、十分な殺菌ならびにウィルスの不活性化が得られることがうかがえよう。なお、このとき有機物の酸化も平行して生じ、2章でも述べたように脱色・脱臭、COD(cr)ならびにTOCの減少などを同時に期待できるので、この酸化反応も重要な効果であろう。

他方、塩素処理においては、注入率がつぎのようであれば、残留塩素が  $0.2 \sim 1.0 \text{ mg/l}$  以上になり、殺菌が十分に達成できると言われている。<sup>83)</sup>

生下水  $6 \sim 12 \text{ mg/l}$

活性汚泥処理水  $2 \sim 8 \text{ mg/l}$

これらの数値はオゾンの場合に比較してずっと小さな値になっている。純水の場合には、オゾンのほうがずっと必要量が少ないことから、オゾンでは殺菌以外の有機物の酸化等に消費される割合が大きいことを示している。

以上、オゾンと塩素との殺菌効果の比較から、つぎのような点でオゾンがすぐれていることが明らかになった。

- ① 大腸菌やほとんどすべての病原菌の殺菌に効果的である。
- ② ウィルスの不活性化の作用が大きい。
- ③ pHの影響を受けにくい。
- ④ 殺菌の速度が大きい。

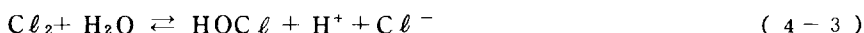
その反面、塩素に比して、共存物質の影響を受けやすく、2次処理水等の汚水の殺菌には注入量が多くなる。しかしながら、このことは、必ずしも短所とはならず、有機物の酸化も同時に達成できることを意味しており、それゆえ殺菌効果の比較にとどまらず、酸化反応をも含め

て検討を行なう必要がある。

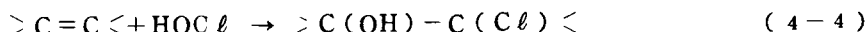
### 3-2-2 酸化特性の比較検討

オゾンの酸化反応の詳細については第2章で述べたので、ここでは、2次処理水をオゾン処理した際に現われる酸化特性については、要約だけにとどめ、塩素の酸化特性に重点を置いて検討する。

酸化の機構に関しては、オゾンの場合はCriegeeの機構に従いがい。2重結合の開裂を伴って反応が進行するが、塩素の場合はつぎのようであると言われている。塩素は、水中では次式に示す平衡関係にあり、



ここで生じた次亜塩素酸の強力な酸化作用により反応が生じると言われている。<sup>84)</sup> 塩素と汚水中の有機物との反応については、比較的報告が少ないようであるが、多くの場合、オゾンとの反応に比して、その反応速度は遅いようである。<sup>85)</sup> しかしながら、アミノ基を有するアミン等の有機物とは、アミノ基の部分ですみやかに反応すると言われている。<sup>86)</sup> また、炭素-炭素2重結合を有する有機物に対しては、次式に示すような付加反応を生じると言われている。<sup>87)</sup>



この他にも、アルコールやアルデヒドとの反応、フェノール類との置換反応等も報告されている。<sup>88)</sup> このように、塩素の場合は、付加反応や置換反応が中心であると言われている。

つぎに汚水をオゾンおよび塩素で処理した際に生ずる変化について、2次処理水を例にして比較検討する。

オゾンの場合については、以下のような質変化が生じる。

- (1) 浮遊物質の溶解化、高分子の低分子化が生じる。この際、換算分子量で、主に1,200付近の物質群が生じるようである。
- (2) オゾン処理によって、COD(cr)は顕著に減少し、40分処理により、初期値の20%程度にまで減少する。このように酸化が進んだ段階においては、主として換算分子が1,200付近の物質群が残存するようにする。
- (3) 上述のように、COD(cr)は顕著に減少するが、BOD<sub>5</sub>は処理の初期の顕著に増大する場合も存在し、またBOD<sub>5</sub>/COD(cr)の値は増大する。

他方、塩素処理においては、つぎのような報告がなされている。Hq1m<sup>89)</sup>は、実プラントにおける2次処理水の塩素殺菌において、平均値としてTODが増加することを報告している。これは、塩素処理によってはさほど酸化が進行しないことを暗示している。



塩素処理により有機塩素化合物が生成することについては多くの報告があり、<sup>90)91)92)</sup>クロロホルムや芳香族系の塩素化合物が生成することが確かめられており、塩素処理後の水質の安全性に懸念が持たれている。

以上、反応機構の面と、実廃水を処理した場合に生じる現象の面とから両処理法を比較検討してきた。有機物の酸化に関してはオゾンの方が数段すぐれた効果をもつようである。

### 3-2-3 微生物に与える影響について

オゾンおよび塩素処理により、汚水は異なった水質変化を示し、その結果、これらの処理を経て河川等へ放流される場合には、河川等における微生物に異なった影響を与えることが想定される。そこで、ここでは、微生物に与える影響について、増殖に与える影響の面と、生物分解性に与える影響の面とから、文献的に検討を加える。

#### (1) 微生物の増殖に与える影響について

塩素処理においては、残留塩素が存在するように注入率が決められているが、残留塩素の毒性については多くの報告がなされている。

Eavel<sup>93)</sup>らは、測定可能な範囲内においては、残留塩素は毒性を示すことを報告している。このような塩素による毒性に対し、Collins<sup>93)</sup>らは、塩素処理水を河川等へ放流する前には、チオ硫酸ナトリウム、あるいは、亜硫酸ガスの投入により除去すべきことを提案している。

他方、オゾンにおいても、残留オゾンは毒性を有するが、オゾンは汚濁物の酸化と自己分解等によって汚水中ではすみやかに消失する。Nebel<sup>49)</sup>によると、殺菌を目的とした注入率（ $15\text{ mg/l}$ 程度）では、2次処理水中の残留オゾン濃度は平均 $0.05\text{ mg/l}$ であり、これは10秒程度で消失すると報告している。たとえ、過剰に注入した場合においても、空気ばっ気により容易に除去でき、塩素の場合のように、薬品を必要としない。

処理によって、生成もしくは分解される物質について対比すると、オゾンにおいてはγ-BHC、DDT、ジェルドリン等の農薬が分解されるに対して、塩素では、クロロホルムや芳香族系の塩素化合物が生成される。

以上、文献的に整理分析してきたが、各々の処理水が放流された場合、自浄作用を主としてになる好気性微生物の増殖にどのような影響を与えるかについて推測しうる報告が存在するだけのものである。つぎに、各々の処理によって生成される物質の好気性微生物による分解性に関して検討を加える。

#### (2) 生物分解性に与える影響

オゾン処理が生物分解性に与える影響については、2章において詳述したので、ここでは塩素処理の場合について検討する。(1)の場合と同様に文献はほとんどなく、生物分解性と関連

する事項に関して論及している文献について整理・分析した。

<sup>89)</sup> Holm は実プラントにおける 2 次処理水の塩素殺菌に関して調査を行ない、つぎに示すような関係式が処理の前後で成立することを報告している。これらの式は、塩素処理によって

$$\text{塩素処理前} \quad \text{BOD}_5 = \text{TOD} - 1.2 \quad (4-5)$$

$$\text{塩素処理後} \quad \text{BOD}_5 = \frac{\text{TOD} - 1.2}{1.2} \quad (4-6)$$

BOD<sub>5</sub> が顕著に減少することを、示していると考えられる。この場合、TOD はほとんど変化していないので、塩素処理によって顕著に生物分解性が低下することが推測されよう。

2 章でも述べたように、オゾン処理の場合には BOD<sub>5</sub> が処理の初期に顕著に増大する場合もあり、また BOD<sub>5</sub> / COD (cr) は単調に増加したものと比較すると好対照をなし、オゾンは生物分解性を増大させる可能性を有し、塩素は減少させる可能性を有している。

オゾンと塩素とに関して、殺菌効果、酸化特性ならびに微生物に与える影響に関して文献的に検討を加えてきた。オゾン処理は、殺菌力、酸化力の点で塩素にまさり、微生物に対する影響に関しても塩素におけるような安全性の面からのトラブルは報告されていないようである。

オゾンによる殺菌法の問題点は、酸化力が強力であるがゆえに共存する有機物をも酸化し、塩素に比し多量の注入量を必要とし、コスト高になる可能性を有することである。しかしながら、十分な殺菌処理を施し、なおかつ毒性を有する残留塩素、残留オゾンの除去まで含めるならば、オゾン処理のほうが低廉であると言われており、<sup>79)</sup> オゾン処理は 2 次処理水の殺菌法として期待しうる処理法であろう。

以下の項においては、以上の文献的考察をふまえて、オゾンと塩素とに関し、実験的検討を加えた。

### 3-3 2 次処理水中の浮遊物質の影響

#### 3-3-1 実験目的と実験方法

浮遊物質の存在は、オゾン処理の殺菌効果や質変換効果に多大な影響を与えられ、ろ過処理とオゾン処理の組み合わせ方との関連で浮遊物質の影響が検討されているが、ここでは、水質改善を含めた殺菌法としてオゾン処理を活用する際に、殺菌効果、COD (cr) 除去効果、および処理水が好気性微生物に与える影響の各項目に対して浮遊物質がおよぼす影響について、塩素処理と対比して検討を加えた。

サンプルは、京都市T下水処理場の2次処理水を用いた。また、2次処理水中の浮遊物質を東洋ろ紙No.50（平均孔径 $1.2\mu$ ）でろ過したろ液（以後、No.50ろ液と記す）についても同時に実験を行い、浮遊物質の有無による違いを調べた。

オゾン処理には、バッチ式オゾン処理装置（第2章図-8）を用い、1分間、3分間、5分間、10分間、20分間の各処理時間で処理を行った。処理条件は表-28に示す。

塩素処理は注入率が1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 75 ppmとなるように次亜塩素酸ナトリウムを注入し、20分間激しく攪拌することにより行った。

処理後、残留オゾンならびに残留塩素による影響を除くために空気ばっ気ならびに脱塩素処理を行った。空気ばっ気はあらかじめ次亜塩素酸と純水を通すことにより殺菌した空気を用いて行なった。脱塩素処理は注入次亜塩素酸ナトリウムと同量の亜硫酸ナトリウムを注入することにより行なった。なお、再度ばっ気することにより、残存する亜硫酸ナトリウムを硫酸ナトリウムに変えた。この際、反応を速めるために塩化コバルトを0.1 ppm加えた。

測定項目は表-29に示す。殺菌効果は一般細菌および大腸菌群の細菌試験を用いて酸化特性はCOD(cr)ならびにBOD<sub>5</sub>を測定することにより検討した。また、両処理水の自然水系中の好気性微生物に与える影響については、増殖に及ぼす影響の側面からと、処理水中の有機物の生物分解性に及ぼす影響の側面から検討を加えた。その方法は以下の通りである。

(a) 両処理水が自然水系中の好気性微生物の増殖に及ぼす影響について（生物試験(a)  
94)95)96)

本方法は井上らの「酢酸分解菌による廃水の簡易毒性判定法」に準じて行った。用いた方法は以下の通りである。

オートクレーブにより20分間高圧蒸気滅菌した径9cmのシャーレに培養液（蒸留水1ℓ当たり、酢酸アンモニウム10g, Standard Methods 記載の4種類のBOD補強水各10mlを加えた液）10ml, 河川水中の微生物を実験室内で数日培養した液1ml, 各処理水10mlをそれぞれ加え、36℃で数日間培養した。なお河川水は、T下水処理場の処理水が放流されている河川より採水した。酢酸分解菌の増殖に伴う多くの変化のうち、定量的な測定が容易な酢酸アンモニウムの減少に注目した。この減少速度の大小により、各処理水の微生物の増殖に及ぼす影響を検討した。影響を判定する基準となる対照試験には、処理水のかわりに、滅菌蒸留水を加えたものを用いた。

なお、ここにいうところの酢酸分解菌は、酢酸菌とは異なり、酢酸を異化または同化して酢酸を減少させる好気性細菌を総称して酢酸分解菌と呼ぶ。酢酸を中心とした低級脂肪酸がBOD<sub>5</sub>減少過程の最終中間生成物であることに留意するならば、酢酸を分解する酢酸分解菌は、自浄作用において、最終的なもっとも重要な役割を果たしているものと考えられよう。

それゆえ、処理水が河川等の水系へ放流された場合に、生態系に及ぼす影響を検討する方法としては、上述の方法は妥当であろう。

(b) 処理水中の有機物の生物分解性について(生物試験(b))

処理により微生物の増殖を阻害する成分が分解されたとしても、処理水中に生物的に難分解性の有機物が生成されておれば、それによる自然水系の自浄作用に与える悪影響は無視できないものと思われる。そこで、本試験により処理水中の有機物の生物分解性を調べた。

ところで、生物分解性を表わす適切な指標がないので、ここでは  $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  を用いた。この指標には硝化作用により  $\text{BOD}_5$  値が大きくなるなど問題もあるが、現在のところ他によい指標が考えられないので、採用した。なお、 $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  に持たせている意味は、全有機物の酸化に必要とされる酸素量に対する生物酸化可能量の割合である。

$\text{BOD}_5$  は経時的に測定し、希釈水の植種に用いる河川水は、生物実験(a)の場合と同じ河川より採水した。

3-3-2 実験結果と考察

(1) 殺菌効果

通常、殺菌効果については細菌汚染に関する指標である大腸菌群により判定されている。しかしながら、大腸菌群自体の病原性はあまり問題ではなく、他の腸内病原菌が存在する可能性を示す指標である。このような大腸菌群自体の性格を考えるならば、大腸菌群を殺菌したところで、あまり意味はないと考えられるが、腸内細菌は、大腸菌を祖先として進化してきたと考えられており、大腸菌に相似の性格を有すると言われている。<sup>97)</sup>そこで、ここでは上述の意味で大腸菌群の測定を行なうことにした。

以上のような大腸菌群を測定する限界を考慮し、雑菌を含めて測定するという点はあるが一般細菌数も測定した。一般細菌数は大腸菌群の数も含み、大腸菌群に対する殺菌効果だけにとどまらず、より広範な殺菌効果を検定しうるものと考えられる。

以下に、塩素処理ならびにオゾン処理の殺菌効果について、浮遊物質の有無を考慮して検討を加える。

一般細菌

一般細菌に対する殺菌効果を図-160、161に示す。塩素処理の場合は、有効塩素濃度に対して、オゾン処理の場合は、正味のオゾン消費量に対して、それぞれの細菌数がプロットされている。

まず、浮遊物質の有無にかかわらず、つぎのようなことが言えるであろう。塩素処理、オゾン処理の各場合とも10 ppm以下の投入率もしくは消費量で、細菌数は顕著に減少し数百〇

ml のレベルに到達する。しかしながら、10 ppm 以上の注入率もしくは消費量における殺菌効果は、両処理法で顕著な相違を示す。すなわち、塩素処理では、注入率を75 ppm まで増加させても、一般細菌数は数100/ml のレベル以下にならず、塩素では殺菌しえない細菌群の存在を示している。他方、オゾン処理においては、以後も急速に減少し、10~20 ppm の消費量で、ほぼ0にまで減少する。

つぎに殺菌効果に対する浮遊物質の影響については、浮遊物質を除去する過程で細菌数も減少し、また、細菌の種類によって均等にろ過されないと推測されることから、初期の細菌数や細菌の種に相違が生じることに留意する必要があるだろうが、以下のことが言えるだろう。

塩素処理においては、浮遊物質の有無によっては殺菌効果の傾向はあまり変化しないが、オゾン処理においては、浮遊物質の有無により顕著な変化が生じる。オゾン処理の場合、浮遊物質が存在すると消費オゾン量が100 ppm 前後になっても数十00/ml のオーダーで細菌が残存するのに比し、浮遊物質が存在しない場合には10数 ppm の消費オゾン量で細菌が検出できなくなる。この理由にはオゾンが浮遊物質に消費され、浮遊物質に付着したり、浮遊物質にとり囲まれている細菌群に効果的に作用できないことなどが考えられよう。

#### 大腸菌群

大腸菌群に対する殺菌効果を図-162に示す。浮遊物質の有無にかかわらずつぎのことが明らかであろう。大腸菌群の場合は一般細菌とは異なり、両処理法とも10~20 ppm の量で、検出できないレベルにまで到達する。このことより大腸菌群は比較的殺菌が容易であることがうかがえる。残存する大腸菌群数が20個/ml 以上の範囲で塩素処理とオゾン処理とを比較すると殺菌に要する量は塩素の方が小さな値である。

つぎに浮遊物質の影響を検討する。浮遊物質は、両処理法に対して0.1/100 ml に到達するに要する注入率もしくは消費量を増加させるように作用するようである。今、仮りに、200/ml を基準にとって、浮遊物質の有無による効果の違いを比較すると、初期の菌数に差があることを考慮する必要はあるが、浮遊物質の存在により、両処理法ともに、2~3 ppm 程度の増加がうかがえる。

#### (2) COD (cr) 除去効果

塩素処理ならびにオゾン処理によるCOD (cr) 変化を図-163、164に示す。

塩素処理においては、注入率75 ppm を基準にして検討すると、浮遊物質がある場合で1~2割、ない場合で3割弱減少するが、COD (cr) 減少量が、浮遊物質の有無にかかわらずほぼ同じことから、これは主として溶解性の物質の酸化にもとづくものと考えられる。

オゾン処理によるCOD の減少については2章、3章でくわしく述べたので、つぎに塩素

処理とオゾン処理の比較を行う。2次処理水の殺菌を主とする3次処理においては、10～20 ppmのオゾン量が適切であると考えられるが、浮遊物質の有無にかかわらず、10 ppmでは1割前後、20 ppmでは2割前後、オゾンの方がCOD(cr)除去率が大い。なお、オゾンの場合は消費量であり、塩素の場合は注入率であることには留意する必要がある。

### (3) 微生物の増殖に与える影響<sup>98)</sup>

2次処理水およびそのオゾン処理水ならびに塩素処理水の各々の場合において、微生物が示す増殖速度を図一165、166に示す。なお、各図はTOCの減少速度の速いものほど増殖速度が大いことを意味する。また、対照試験には、各試料と同量の蒸留水を培養液に加えた。

全体の傾向としてまずつぎのことが言えよう。各処理水ならびに2次処理水が、浮遊物質の有無に無関係に、対照試験より大いなる増殖速度を示すことより、2次処理水中には自然水系中の好気性微生物の増殖を促進する成分が含まれていることがうかがえる。また、この増殖促進成分は、浮遊物質としても存在することがうかがえる。

つぎに、各処理水間で比較すると、以下のものである。2次処理水と塩素処理水とを比較するとほぼ同程度の増殖速度であるが、いくぶん2次処理水の増殖速度が大い。オゾン処理水の場合はこれらより明確に小い速度である。

両処理法について処理の程度と増殖速度との関係を検討するとつぎのようになる。オゾン処理においては、1分処理、5分処理、20分処理と処理時間が長くなるにつれて、増殖速度が遅くなる様子が明らかである。他方、塩素処理においては、処理の程度との関係は注入率75 ppmまでの範囲においては明確ではない。このことは、オゾン処理によっては、その強力な酸化力によって容易に分解されるが、塩素処理によってはさほど変化を受けない成分が微生物の増殖を促進していることを暗示している。

つぎに、浮遊物質の有無による増殖速度の相違について、図一167および図一168に示す。オゾン処理においては、浮遊物質を含んだ水を処理した場合のほうが増殖速度が大いようである。以上の結果も、浮遊物質の中にも増殖を促進させる成分が存在することを示している。また、この事実はオゾンによっては浮遊物質の酸化がすみやかに生じることや塩素処理では、さほど浮遊物質は酸化されないなどの処理特性とも矛盾しないものである。

最後に、残留オゾンの影響について検討する。残留塩素が生態系に対して影響を及ぼすことについては、多くの報告があるが、残留オゾンについては、十分な検討がなされていない。そこで、残留オゾンが増殖におよぼす影響について検討したのが、図一169である。残留オゾンを除去せずに培養液に添加し培養を開始した場合には初期の増殖速度が小い、残留オ

ゾンの影響が現われていると考えられる。

しかしながら、オゾンの強力な酸化力と自己分解反応を考慮するならば、残留オゾンはすみやかに消失すると考えられる。送込オゾン濃度が  $5.40 \text{ mg/l}$  の場合は、このことを示している。

以上、微生物の増殖に及ぼす影響について検討してきたが、つぎに生物分解性について検討を加える。

#### (4) 生物分解性に与える影響<sup>97)</sup>

オゾン処理、塩素処理の両処理法により、生物分解性がどのように変化するかについて、 $\text{BOD}_5$  ならびに  $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  の変化より検討した。なお、この検討に際して浮遊物質の有無をパラメータとして用いた。

##### 処理の程度と浮遊物質の有無が

##### 生物分解性に及ぼす影響

図—170～図—173に結果を示す。オゾン処理の場合には浮遊物質が含まれていると処理の初期に  $\text{BOD}_5$  ならびに  $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  が増加するケースが多くみられ、以後  $\text{BOD}_5$  は幾分減少するが、 $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  は  $\text{BOD}_5$  の挙動に影響されつつもゆるやかに増加した。これは2章で述べた結果と同様であった。他方、浮遊物質が含まれていない場合には、 $\text{BOD}_5$  は処理の初期においていく分増加するがあまり変化せず、 $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  は単調に増加した。この浮遊物質の有無に基づく  $\text{BOD}_5$  の挙動の相違からオゾン処理の初期の  $\text{BOD}_5$  の増加には浮遊物質の寄与が大きいことがうかがえよう。

ところで、塩素処理においては、浮遊物質を除去せずに処理を行なうと、 $\text{BOD}_5$ 、 $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  共に  $5 \text{ ppm}$  というわずかな注入率でも明確に減少した。しかしながら、それ以上注入しても大きな変化はなく、わずかに減少する程度である。ところが浮遊物質が存在しない場合には、 $\text{BOD}_5$ 、 $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  共に明確な変化を認めることはできない。塩素処理においては、浮遊物質が塩素と反応することにより、 $\text{BOD}_5$  および  $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  が減少するようである。

以上より、オゾン処理においても塩素処理においても、浮遊物質の酸化は  $\text{BOD}_5$  ならびに  $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  の挙動に大きな役割を果たしているが、その影響の仕方は正反対である。オゾンでは  $\text{BOD}_5$  ならびに  $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  を増加させるように、すなわち、生物分解性を増加させるように作用するのに対し、塩素では  $\text{BOD}_5$  ならびに  $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  を減少させるように、すなわち、生物分解性を減少させるように作用すると考えられる。

##### $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$ の経日変化

$BOD_5 / COD(cr)$  の経日変化のグラフを図-174と図-175に示す。経日変化の検討により、以下のことが言えるであろう。

浮遊物質が存在する場合の  $BOD_5 / COD(cr)$  の経日変化のパターンは、両処理水とも2次処理水とは異なった傾向を示している。すなわち、2次処理水においては3日付近からプラトー気味になり、炭素化合物がほぼ酸化されたことを示すパターンである。一方、塩素処理水ならびにオゾン処理水においては、オゾン1分処理を除けば、明確なプラトーを示さず  $BOD_5 / COD(cr)$  はまだ増加する傾向にある。この傾向は、長時間のオゾン処理の場合や塩素処理で顕著であり、浮遊物質を除いた場合には一層顕著になり、2次処理水においても現われるようである。

上述の傾向は、処理の程度との関係が必ずしも明確ではないが、オゾン処理により有機物が酸化されるほど、また塩素処理により生物分解性が減少することにより、いずれにしても、生物酸化が容易なもしくは生物酸化に利用しうる有機物量が減少した場合に生じている。

上述のことからすれば、プラトーを示さなくなることについてはつぎのように考えられるであろう。すなわち、生物酸化が容易なもしくは生物酸化に利用しうる有機物量が減少したことにより、硝化作用が比較的早い段階から生じているか、もしくは難分解性の物質の生成により生物酸化に遅滞を生じることのいずれかもしくは両方により、5日間ではBODにプラトーが現われなかったと考えられる。

以上 生物分解性に与える影響について、2つの側面から検討を加えてきた。長時間のオゾン処理や塩素処理においては、 $BOD_5$  の値には、硝化作用や遅滞現象などの外乱も考えられるが、以上を総合すると、つぎのようになるであろう。すなわち生物分解性の増減には、浮遊物質の酸化が大きな影響を及ぼしており、塩素処理では生物分解性を減少させるように作用するに比し、オゾン処理では生物分解性を増大させるように作用するようである。

### 3-4 処理水中の有機物の分画による検討

#### 3-4-1 実験目的と実験方法

0.45 $\mu$ 以下の有機物をゲルクロマトグラフィーを用いて分画し、以下の検討を行なう。まず、塩素処理に伴う浮遊物質の変化ならびにゲルクロマトグラムの変化を実験的に明らかにし、2章で検討を加えたオゾン処理の質変換特性と比較検討する。ついで浮遊物質ならびにゲルクロマトグラフィーにより分画された4つの有機物群のそれぞれに関して、好気性微生物の増殖に与える影響、および生物分解性を検討する。

サンプルは前項と同じく京都市T下水処理場の2次処理水を用いた。

実験のフローチャートを図-176に示す。各処理方法は前項と同様であるが、オゾン処理



時間は1分間および20分間、塩素処理における塩素注入率は5 ppmと75 ppmとであった。各処理水は、0.45  $\mu$ メンブランフィルターでろ過した。同時にろ過前の処理水600 mlを遠心分離(10,000 r.p.m. 20分間)することにより、得られた沈降物質を浮遊物質として収集し、蒸留水を加えて全量を300 mlとした。

0.45  $\mu$ メンブランフィルターのろ液は、エバポレーターにより40℃で10倍濃縮し、その後セファデックス G-15(分画可能範囲、分子量1500以下)で分画した。分画により得られたフラクションサンプルは処理水ごとに4つの物質群にコンボジットし、前もって収集しておいた浮遊物質と同時に前項で述べた方法に基づき生物試験を行った。

ゲルクロマトグラフィーの条件は表-30に、分子量が既知の標準物質の溶出位置を、図-177に示しておく。また、フラクションサンプルのコンボジットの方法は、それぞれの処理水のゲルクロマトグラム(GOD(cr)についての)により決定した。

### 3-4-2 両処理法の酸化特性

ここでは、塩素処理の酸化特性を中心に実験的検討を加え、オゾン処理に関しては、2章ならびに3章の結論の引用を主に行ない、両処理法の酸化特性を比較検討した。なお、2次処理水中の有機物を0.45  $\mu$ 以上と以下とで大きく2分して検討を加える。

#### (1) 浮遊物質の変化

浮遊物質(ここでは0.45  $\mu$ 以上の物質)が塩素処理ならびにオゾン処理によりどのように変化するかを、図-178に示す。オゾン消費量もしくは塩素注入率に対する浮遊物質のGOD(cr)がプロットされている。

図より明らかなように、オゾン処理のみならず塩素処理によっても浮遊物質のGOD(cr)は減少するが、オゾン処理の場合の方が減少率は大きい。両処理法を比較すると、消費量もしくは注入率が67.2 ppmにおいて、オゾンでは初期の35%にまで減少するが、塩素では65%程度にまでしか減少しない。オゾンの分解能力のほうが塩素に卓越するようである。

#### (2) ゲルクロマトグラムの変化

塩素処理によるゲルクロマトグラムの変化を図-179～図-181に示す。ゲルクロマトグラムより、塩素処理では、75 ppmの注入率でも2次処理水のゲルクロマトグラムと大差はないようである。しかしながら、つぎのような変化が75 ppmの場合に認められよう。フラクションナンバー17、18に溶出する物質の幾分の変化、フラクションナンバー30付近の物質の増加、およびフラクションナンバー46前後の物質の減少があるようだ。なお、比較のためオゾンの場合を図-182～図-183に示しておく。

塩素処理によるゲルクロマトグラムの変化は、オゾン処理におけるほどは顕著ではなく、

75ppmという極端な注入率の場合でもごくわずかなようである。しかしながら、塩素処理によるゲルクロマトグラム変化は、微量の塩素化合物の生成を予想させるものであろう。

### 3-4-3 微生物の増殖に与える影響

ゲルクロマトグラム(図-179~図-183)に現われたピークを中心に、各フラクションをコンポジットし、高分子側より、物質群A(フラクションナンバー15~24)、物質群B(同25~34)、物質群C(同35~42)、物質群D(同43~62)と記すことにする。

2次処理水、オゾン処理水および塩素処理水より採取した浮遊物質ならびに物質群A~Dが、微生物の増殖に与える影響を検討した結果を図-184に示す。図-184の縦軸は、培養開始後1.5日における、対照試験の残存TOCに対する各サンプルの残存TOCの比である。培養開始後1.5日という時期は、各サンプル間の傾向の相違が最も良好に現われる時期であった。比の値が1より大きい場合は、対照試験より増殖が遅れることを、1より小さい場合は増殖が速いことを示す。

図-184より以下のことが明らかであろう。まず、2次処理水では、どの物質群も対照試験より増殖速度が速くなっており、微生物の増殖を促進する成分を有しているようである。とりわけ、浮遊物質と物質群A、Bは、その傾向が顕著であり、その中でも、ビタミンB<sub>12</sub>が溶出する付近の物質群Bがとくに顕著である。

つぎに、オゾン処理水と塩素処理水とを、2次処理水と対比することにより、各処理による質変化が、微生物の増殖にどのような変化をもたらすかを検討する。

オゾン処理もしくは塩素処理を行なうと、2次処理水が有していた増殖を促進させる傾向が全体的に見れば減少するようである。オゾン処理では、浮遊物質の溶解化、高分子の低分子化が生じ、増殖を促進させる成分も分解されて分布に変化が生じると予想され、増殖に与える影響の変化は複雑であるが、物質群Bが有する増殖促進性は減少するようである。他方、塩素処理では、物質群Bの増殖促進性は変化を受けないようであるが、物質群C、Dにおいては、増殖を阻害する成分が生成されるようである。物質群Dの溶出付近には、芳香族化合物が溶出されるという報告もあることから、芳香族塩素化合物が物質群Dに存在し増殖に影響を与えていることが予想される。

### 3-4-4 生物分解性に与える影響

実験結果を図-185~図-189に示す。最初に、2次処理水の5つの物質群について比較検討する。5つの物質群のうち物質群Aだけが、 $BOD_5/CO D(cr)$ が0.129と非常に低い。物質群B、Dでは3日目までは $BOD/CO D(cr)$ はAと同程度に低い、5日後には0.5

以上となっている。また物質群C、浮遊物質はその他の物質群に比べ $BOD_5/CO D(cr)$ は高い値を示し、0.7以上となっている。以上から判断すると、2次処理水中の高分子物質(物質群A)は生物分解性が非常に悪く、物質群C、浮遊物質では生物分解性がよいと推測される。

つぎに、両処理水と2次処理水とを比較することにより、処理による各物質群の生物分解性からみた質変化について考察する。

まず、オゾン処理水と2次処理水とを比較する。物質群Aにおいては、オゾン処理時間の増加に伴ない、 $BOD/CO D(cr)$ も高くなる。しかし、5日後の値は、処理時間20分でも0.200であり、オゾン処理により、生物分解性が、幾分増す程度である。物質群Bにおいては、 $BOD/CO D(cr)$ の値は、 $0.73 \rightarrow 0.51 \rightarrow 0.46$ と減少している。しかしながら、浮遊物質、物質群Aの減少量の大半がこの群にやってくると考えられる。減少量の全量が、この群にやってくると仮定して、 $BOD/CO D(cr)$ の変化を試算すると、実測の $BOD/CO D(cr)$ 減少とほぼ一致し、従って、浮遊物質ならびに、物質群Aからの物質によって、 $BOD/CO D(cr)$ が減少したと考えられる。なお、浮遊物質ならびに、物質群Aが分解されて、物質群Bに移行する際には $BOD/CO D(cr)$ が幾分増加するようである。物質群Cでは、さほど $BOD/CO D(cr)$ は変化せず、物質群Dでは、 $BOD/CO D(cr)$ は処理とともに増加しているが、これらの物質群における $BOD_5$ は5ppm程度で内生呼吸の影響も含まれていると思われる。浮遊物質では、ほとんど $BOD/CO D(cr)$ の値は変化しなかった。

塩素処理においては、浮遊物質ならびに物質群Bの $BOD/CO D(cr)$ は、それぞれ $0.68 \rightarrow 0.33$ および $0.73 \rightarrow 0.23$ と顕著に減少した。物質群Aならびに物質群Cでは、ほとんど変化しなかった。物質群Dにおいては、比の値は、増大するが、有機物量が少ないことから、内生呼吸等の影響も含まれているものと考えられる。以上からすれば塩素処理によって、生物分解性の良好な浮遊物質ならびに、物質群Bの生物分解性が顕著にそこなわれているようである。

### 3-5 本節のまとめ

3-2~3~4において、オゾン処理および塩素処理について、処理効果ならびに処理水の微生物に与える影響を検討してきた。ここでは、それらの結果から2次処理水における、オゾン処理と塩素処理の意義について、総合的に検討を加え、整理分析する。

#### 3-5-1 処理効果について

まず、殺菌効果を検討すると、大腸菌群の殺菌については、浮遊物質の有無にかかわらず塩素処理のほうが、必要量が少ないようである。しわしながら、一般細菌数でみると塩素注入率

7.5ppmの場合でも、十分に殺菌されない部分が存在するが、同程度のオゾン量ではほとんど殺菌されるようである。

UOD(cr) 除去効果については、明らかにオゾン処理のほうが卓越している。このような殺菌効果ならびに、UOD(cr) 除去効果の結果は、いずれもオゾンと塩素の酸化力の相違に起因している。オゾンのほうが酸化力が強力であるがゆえに、殺菌も完全に行なわれるが、共存物質によっても多くが消費され、殺菌だけを目的とする場合には、塩素よりも多くの量が必要とされる。しかし、このことは、UOD(cr) 除去も同時に達成されることを意味しており、殺菌だけでなく、有機物の酸化をも目的とする場合には、オゾン処理のほうが適しているようである。15ppm 程度のオゾン注入率であれば、殺菌は十分に行なわれ、このとき3章の5節の試算によれば、約7ppm程度のUOD(cr) 除去が期待できよう。

### 3-5-2 微生物に与える影響について

2次処理水中には、微生物の増殖を促進させる成分が、浮遊物質、物質群A（高分子）、物質群B（ビタミンB<sub>12</sub>が溶出するフラクションを含む）に存在するようである。とりわけ物質群Bの促進作用は大きいようである。

ところで、オゾンはこれらの物質群を容易に分解するが、他方、塩素はこれらの物質群との反応性は低い。このようなオゾンと塩素間での酸化力の相違により、微生物の増殖に与える両処理水の影響は、2次処理水≧塩素処理水>オゾン処理水>対照試験の順になるようである。とりわけ、最も高い促進性を示す物質群Bの処理によって受ける変化が、上記の順と同様であり、物質群Bの影響が大きいようである。

塩素処理においては、処理水全体の促進性はさほど変化を受けないが、低分子性物質および溶出が遅れる物質をそれぞれ含むと考えられる物質群CおよびDには、阻害作用を有する物質が生成されているようである。

つぎに、生物分解性について述べる。オゾン処理では $BOD_5 / COD(cr)$ が処理とともに増加するが、 $BOD_5 / COD(cr)$ の挙動を各群ごとにみると、物質群AおよびDでは増加し、浮遊物質と物質群Cではほぼ一定であり、物質群Bでは減少する。なお、3-3で述べた、浮遊物質をオゾン処理すれば $BOD_5 / UOD(cr)$ が増加するということと、処理後に残存する浮遊物質の $BOD_5 / UOD(cr)$ が変化しないということとはなんら矛盾するものではなく、このことは、浮遊物質の酸化分解生成物の $BOD_5 / COD(cr)$ が、元の浮遊物質よりも高い値を有すると解釈できる。物質群Bでは2次処理水に比して、 $BOD_5 / UOD(cr)$ が減少するものの、高分子からの移行が大きいフラクションであることを考慮すると、 $BOD_5 / COD(cr)$ が増加して移行していると考えられ、オゾン処理による $BOD_5 / UOD(cr)$ の増加は、0.45μ以下

の全群について言えるようである。なお、フラクションナンバー42以後は、無機物ならびに芳香族が溶出するフラクションであるが、窒素の影響が含まれているのではないかと考えられる。

他方、塩素処理では、全体として  $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  が減少する。各群ごとにみると、物質群A、物質群Cがほとんど変化せず、物質群B、浮遊物質がそれぞれ  $0.73 \rightarrow 0.23$ 、 $0.68 \rightarrow 0.33$  と減少する。また物質群Dでは増大する。塩素処理においては、オゾンと異なり、ゲルクロマトグラムの変化は、検出しえなかったことから、全体として、 $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  が減少することによるところが大きいものと考えられる。浮遊物質を除去した塩素処理実験において、75 ppmの場合の  $\text{BOD}_5/\text{COD}(\text{cr})$  が2次処理水より、大きくなったことは、物質群Dにおける大きな増加と、物質群Cの若干の増加が考えられるが、この点については、さらに詳細な実験的検討が必要であろう。

以上、処理効果と微生物に与える影響との両面から考察を加えてきたが、これらの結果よりオゾン処理と塩素処理の殺菌法としての意義は次のようであると考えられる。有機物濃度が低く、有機物除去を期待しない殺菌法としては、塩素処理でも十分であろう。しかしながら、有機物濃度が比較的高い場合には安全性という点からみても、また有機物の部分的酸化・除去を達成できる点からしても、オゾン処理が適しているであろう。

#### 第4節 活性炭処理の前処理としてのオゾン処理<sup>99)100)</sup>

すでに述べたようにオゾン処理により2次処理水や沈殿下水中の有機物は低分子化されるが、この処理特性は浮遊物質や高分子物質の存在が処理効率に悪影響を与える処理プロセスの前処理としてオゾン処理を用いることの有効性を示している。同じく浮遊物質や高分子物質を除去する処理機能を持つ凝集沈殿処理が、汚泥の発生や無機塩類濃度の増加を伴う欠点を持つことにくらべて、オゾン処理では溶存酸素を増加させるだけで汚泥を発生させず、この点において凝集沈殿処理に卓越している。しかしながら、凝集沈殿処理が液相からの除去を中心とするに比し、オゾン処理では除去よりもむしろ質変換を中心とする点には留意する必要がある。

ここでは、低分子化を活用する一例として活性炭処理の前処理としてオゾン処理を用いる効果について述べる。

活性炭処理においては、活性炭の構造にも依存するであろうが、高分子の吸着速度が遅く、前処理としてオゾン処理を用い、有機物の低分子化を行えば、活性炭処理の効率が向上すると考えられる。<sup>101)</sup>

ところで、吸着現象に関しては、吸着速度、吸着平衡、吸着容量の各側面から検討する必要がある。

るが、高度処理におけるように被吸着物質が低濃度の場合には、吸着容量は重要でなく、吸着速度と吸着平衡とを検討すればよいと考えられる。両者は吸着塔を設計する際には、塔を通過する液流速とブレイクスルーに達するまでの通水量もしくは塔の容量に関係している。そこで、上述の二つの側面に及ぼすオゾン処理の効果を2次処理水を対象として検討した。

実験に供した2次処理水の性状は図-190に示す。図-190から判断する限りにおいて、実験に供した2次処理水は特異な組成ではないと考えられる。

活性炭処理において、吸着平衡に達するまでの時間は相当に長く、吸着平衡の概念が実プラント<sup>102)</sup>の設計にも用いられてはいるが、<sup>103)</sup>実際には近似的にしか吸着平衡は成立していないものと考えられる。ところで、一般的に2次処理水のように、非常に多種類の有機物、無機物を含み、同時に微生物をも含む系においては、個々の物質の吸着速度が異なるとともにそれらの物質が相互に影響を及ぼしあい、同時に微生物による代謝作用等も生じており、厳密な吸着平衡を決定することは非常な困難を伴う。また、前述のように実プラントにおいては吸着平衡に達することはほとんどないということからすれば、現実的な処理を想定して、近似的な吸着平衡を用いて考察を進めていくことも許容されると考えられる。

以上のような考えに基づき、吸着平衡に達する時間を決定するために行なった実験結果を、図-191に示す。実験条件は図中に示した。本実験条件下においては、活性炭量にも関係しているが、1時間程度ではほとんど吸着平衡に達しうるものと見なせる。ここでは、COD(cr)の精度も考慮して吸着平衡に達するに必要な時間として70分間を採用した。

オゾン処理の程度によって、吸着平衡がどのように変化するかを、吸着等温線により評価を試みたのが図-192である。明らかにオゾン処理を行なったほうが吸着平衡が改善される。しかしながら、オゾン処理の程度に比例して吸着平衡が改善されるわけではなく、吸着平衡に及ぼすオゾンの効果には、一定の上限があり、最適な処理の程度が存在するようである。本実験においては、送入オゾン濃度10mg/l、処理時間5分前後の場合が最適であると推測される。活性炭処理の前処理としての最適なオゾン処理は、比較低濃度、短時間処理の領域にあると考えられる。

また、吸着平衡濃度は、2次処理水と1分処理を除けば、各場合とも大差はなく、COD(cr)除去量だけ吸着量が減少するという傾向を示した。このことがオゾン処理を長時間行なうと、吸着平衡が劣化する原因になっているようである。

上述の現象を、ゲルクロマトグラフィーにより検討すると以下のものであった。

オゾン処理水およびその活性炭吸着処理水のゲルクロマトグラムを図-193に示す。オゾン処理が進むにつれて70分吸着後の高分子側のピークが小さくなっていくようすがうかがえる。一方、低分子側のピークの挙動は、オゾン処理との関連において傾向は明確ではない。

活性炭処理においては、分子の大きさが吸着の難易を決定する一つの要素ではあるが、それ以外にも官能基等も関与すると言われており、<sup>104)</sup> 低分子側において残存する COD (cr) はそのことを示している。

つぎに、吸着速度という点から、高分子側のピークおよび低分子側のピークの挙動を検討したのが、図一 194～197 である。高分子の場合は、オゾン処理の程度によって高分子有機物の濃度に大差があり、この差が活性炭処理後においても残存する。この過程を残存率で検討すると、オゾン処理が進むほど、吸着による高分子の残存率は小さくなる様子がうかがえる。この現象には、高分子と一括して表現している有機物群にも、換算分子量で 1500～数 100 万の広がりがあり、オゾン処理による低分子化の効果は、セファデックス R-15 では把握しえない高分子領域においても生じていることによるところが大きいと考えられる。低分子の場合には、初期の濃度差が 10 分間の活性炭吸着によりほぼ消失する。また、除去速度は高分子よりも大きく、低分子の吸着の良好さを示している。

以上、ゲルクロマトグラムについて検討してきたが、最初に述べた巨視的な吸着平衡との関連については、つぎのようであると考えられる。平衡濃度が低くなるにつれて、吸着等温線の傾きが大きくなったことについては、無機物の寄与も大きいと考えられるが、高分子側、低分子側の両方に吸着されやすいものとされにくいものが混在しており、吸着による除去率が高くなるにつれて、吸着されにくいものが残存するようになるためと考えられる。また、オゾン処理による活性炭処理の効率化において、オゾン処理の程度に最適性が存在することに関しては、高分子ではオゾン処理が進むにつれて吸着による除去率が高くなるので、吸着前の濃度差がさほど変化しないが、低分子では吸着前の濃度差がすみやかに消失し、オゾンによる有機物の低分子化の効果を考慮すれば、吸着される総量は 5 分前後の短時間のオゾン処理の場合に最大になることに起因すると考えられる。

以上、活性炭処理の前処理としてのオゾン処理の効果と、その効果が生じる機構とについて述べてきた。オゾン処理は低濃度短時間処理によって活性炭処理を効率化でき、この現象はオゾンによる低分子化の効果に起因していると言えよう。

## 第 5 節 今後の課題

オゾン処理に関しては未解明な問題が多く残されていたので、基礎的事項と言える処理特性ならびに速度過程の検討を中心に進めてきた。そのため、オゾン処理の水処理プロセスへの適用に関する検討は、当面実用化が考えられる場合にとどめざるを得なかった。

ここでは、以上の各節を総括して、オゾン処理の位置付けを行なう上で重要と考えられる事項で十分に検討できなかった諸点について整理する。

処理特性に関しては、浮上分離効果についてより詳細に検討する必要がある。沈殿下水のよう

に、比較的粗大な成分が卓越する系においては、浮上分離効果は重要な役割をはたすと考えられ、この効果のメカニズムを十分に解明し活用がはかられるなら、粗大な成分の卓越する汚水においては、高濃度であってもオゾン処理が有効な処理法となりうるであろう。

オゾン処理の適用の仕方に関しては、処理特性から判断して有効であると考えられるより広範な場合について検討が必要であろう。オゾン処理は適用場所や適用方法に関して大きな自由度を有しており、多くの適用場所や適用方法が考えられる。たとえば、生物処理の前処理としてのオゾン処理の活用に関しても、活性汚泥処理の前処理や、脱窒処理の前処理などが考えられ、今後の検討が必要であると考えられる。

さらに、オゾン処理の適用を検討する際に重要な影響を与える処理効率を向上させる試みに関しては、本研究においては十分に検討を加えることができなかった。効率的な接触方式や浮上分離効果を向上させると言われている鉄やマンガンの添加など、処理効率の向上に関する検討も必要であろう。

近年、塩素処理に伴って有機塩素化合物が生成し、大きな問題となっているが、オゾン処理により生成される物質の同定、ならびにそれらが自然水系におよぼす影響については、本研究でもいくらか検討を加えたが、本格的な究明に関しては今後の大きな課題として残されている。

最後に、本研究でとりあげなかった重要な事項として、オゾン発生効率化がある。オゾン処理のランニングコストは主要には電力費であり、発生効率が改善されれば、オゾン処理のコストは大きく低下すると考えられる。処理特性等では卓越した特長を有するので、コストが低下すれば、広範な適用がなされていくと考えられ、効率的な発生方式の開発が焦眉の課題となってきている。

## 第6節 要 約

本章では、オゾン処理の適用に関する2.3の問題の検討を行なった。

第2節では、オゾン処理の操作特性を文献的に整理分析した。オゾン処理では、汚泥の生成がなく、再生も不必要であり、かつ短時間で処理が完了し、運転の維持管理も比較的容易であると考えられ、オゾン処理は、水処理システム中に位置付ける場合に大きな自由度を有していると考えられる。

第3節では、汚水の殺菌法としてのオゾン処理に関し、2次処理水の場合をとりあげ塩素処理と比較して検討を加えた。殺菌力に関しては、オゾン処理のほうが強力であるが、共存物質に消費されるため殺菌に必要な量はオゾンのほうが多くなるようだ。有機物の酸化の点では、オゾンは塩素処理に卓越するようだ。また、各処理水が自然水系中の微生物に与える影響に関してはつぎのようであった。まず、微生物の増殖に与える影響については、オゾン処理水では増殖を促進させる成分



を含む浮遊物質やゲルクロマトグラムでビタミン B<sub>12</sub> が溶出近辺の物質群が分解されることにより、2 次処理水が有する増殖促進性が減少するようだ。他方、塩素処理水では、これらの成分は分解されない反面、阻害作用を有する成分の生成がうかがえるが、全体としては増殖促進性はほとんど変化しないようだ。生物分解性に与える影響については、オゾンでは浮遊物質を分解することにより生物分解性が増大し、塩素では浮遊物質とビタミン B<sub>12</sub> が溶出する近辺の物質群の生物分解性が減少することにより、全体としても生物分解性が減少するようだ。以上より、有機物濃度が比較的低い場合には、微生物に与える影響や酸化分解力の点から、オゾン処理のほうが適切であると考えられる。

第 4 節では、活性炭処理の前処理としてのオゾン処理の活用に関して実験的に検討を加えた。5 分程度のオゾン処理で吸着等温線が最も改善されるようである。これは下記のように考えられる。オゾン処理の低分子化の効果により、被吸着性が改善されるが、過度なオゾン処理では、被吸着物質の濃度を減少させることになり、最も効率的に活性炭の吸着効果を活用する場合には、5 分前後の短時間処理が適しているようだ。なお、第 5 節には、今後の課題を整理しておいた。

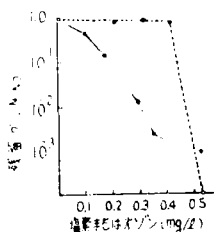


図-153 オゾンならびに塩素の殺菌効果 (Ingo's <sup>302</sup>)

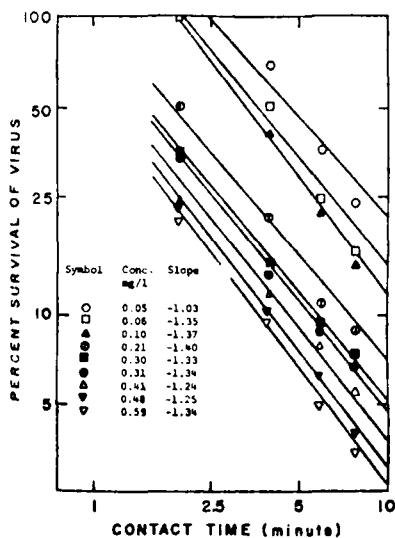


図-155 Poliovirus survival versus contact time at different ozone concentration in triple distilled water. (Majumdar's <sup>311</sup>)

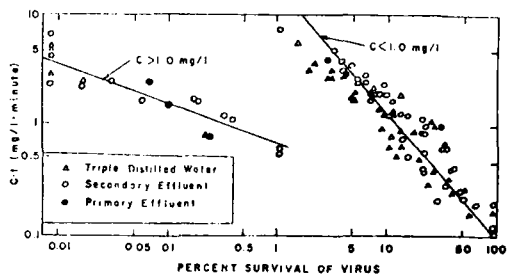


図-157 Effect of time of contact and concentration of ozone on survival of poliovirus in batch studies. (Majumdar's <sup>311</sup>)

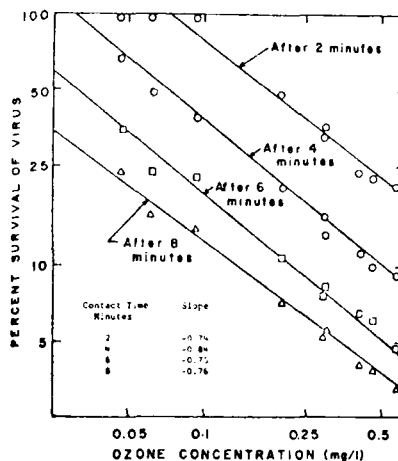


図-154 Poliovirus survival versus ozone concentration at different contact times in triple distilled water. (Majumdar's <sup>311</sup>)

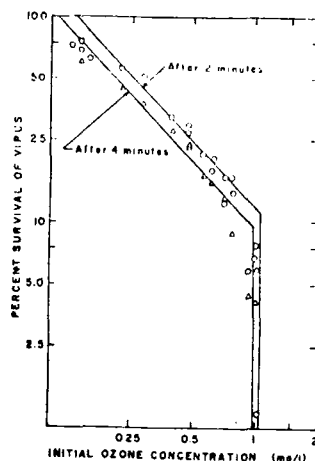


図-158 Poliovirus survival versus the initial ozone concentration in triple distilled water. (Majumdar's <sup>311</sup>)

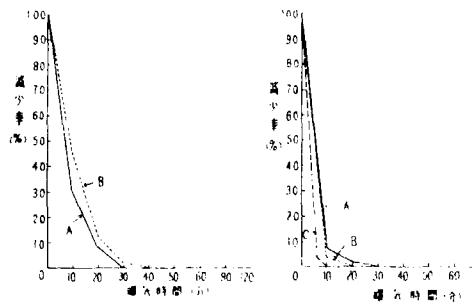


図-158 オゾンによる大腸菌群の殺菌効果<sup>80)</sup>

(A) 下水 (田口)

O<sub>3</sub> 通気量 (0.072mg/min/ℓ)

最初の菌数

A = 32,000/cc

B = 27,000/cc

(B) 浴場

O<sub>3</sub> 通気量

A, B = 0.072mg/min/ℓ

C = 0.144mg/min/ℓ

最初の菌数 2,100/cc

表-27 Escherichia coli に対するオゾンの作用温度による影響 (辰野ら)<sup>80)</sup>

温度(°C)	接触時間(分)	0	5	10	20	30
5		1,500	230	115	30	0
20		1,500	110	6	7	0
40		1,500	42	9	0	0

注) 使用したオゾン量は 260mg/hr

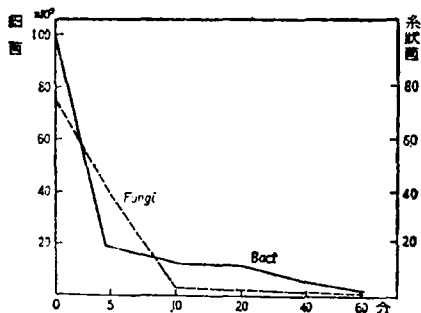


図-159 オゾンによる下水の微生物処理 (辰野ら)<sup>80)</sup>

表-28 オゾン処理条件

オゾンの原料	純酸素
オゾンガス流量	2.0 ℓ/min
オゾン処理サンプル量	1,200 ml
温度調節	クールニクスで 20 ± 1 °C に調節

表-29 測定項目

オゾン濃度	Standard Methodsに準拠 (ヨウ化カリウム法)
残留塩素	下水試験方法に準拠 (オルトトリジン法)
一般菌群	下水試験方法に準拠
大腸菌群	同上
BOD	同上
COD(cr)	Standard Methodsに準拠 (希サンプルに対する変法; 5法)
TOC	Y社製 TOC Analyzer

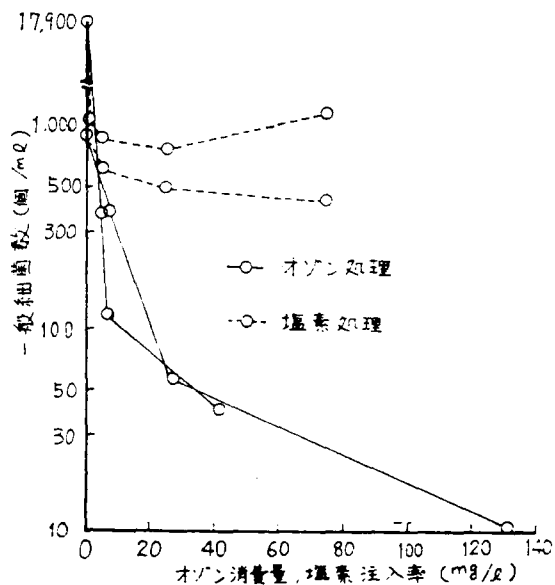


図-160 2次処理の殺菌

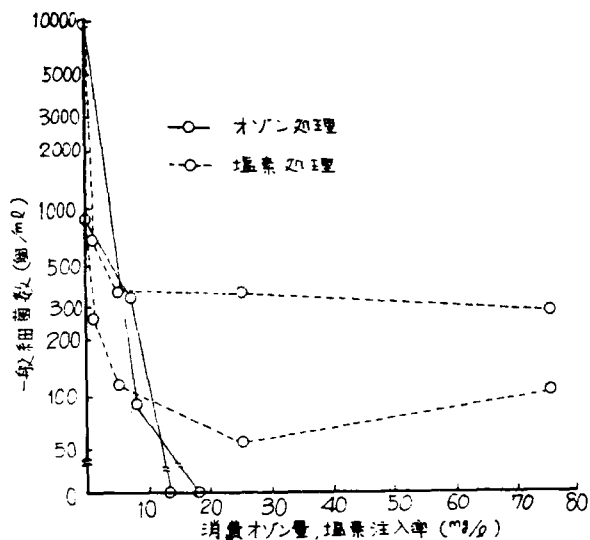


図-161 No. 5Cろ液の殺菌

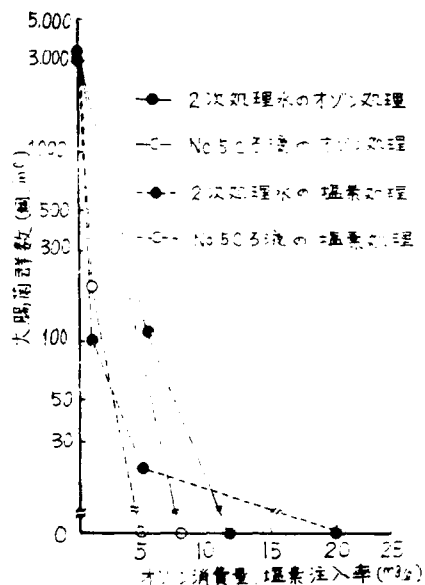


図-162 大腸菌群の殺菌

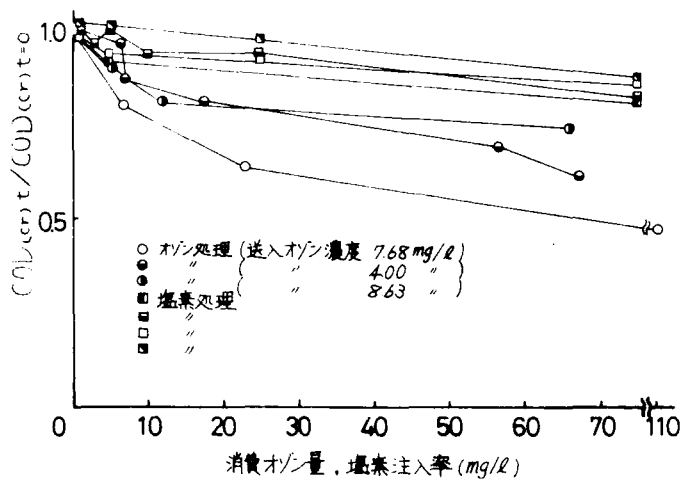


図-163 2次処理水のCOD(Cr) 変化

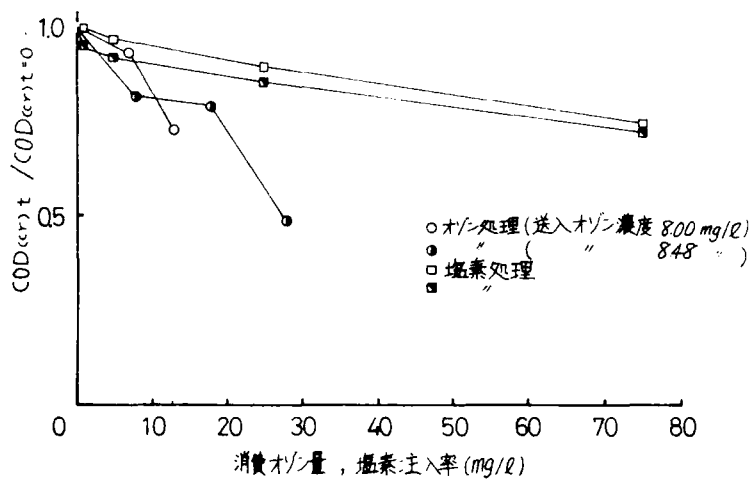


図-164 No. 5Cろ液のCOD(Cr) 変化

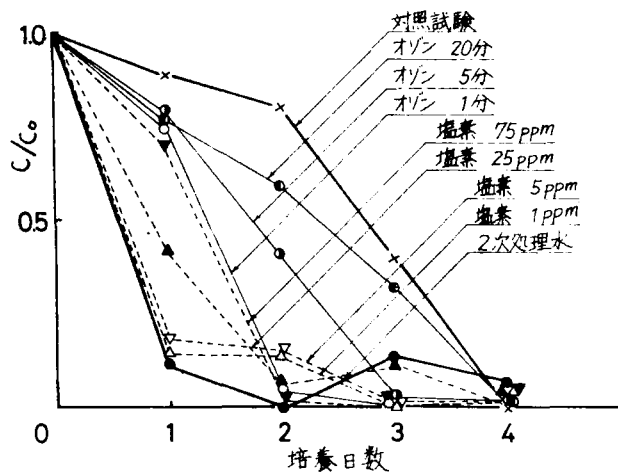


図-165 2次処理水の場合

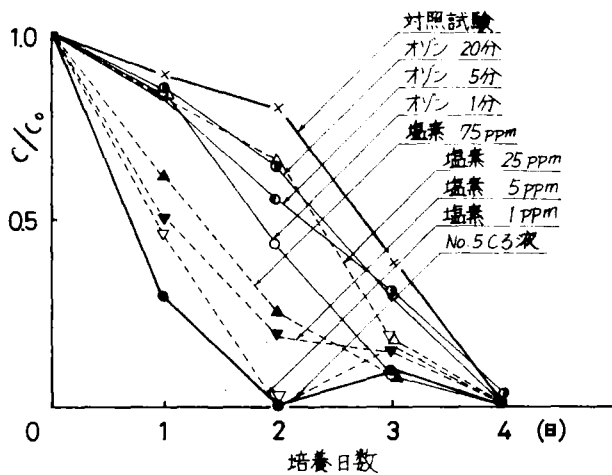


図-166 No. 5 C 3 液の場合

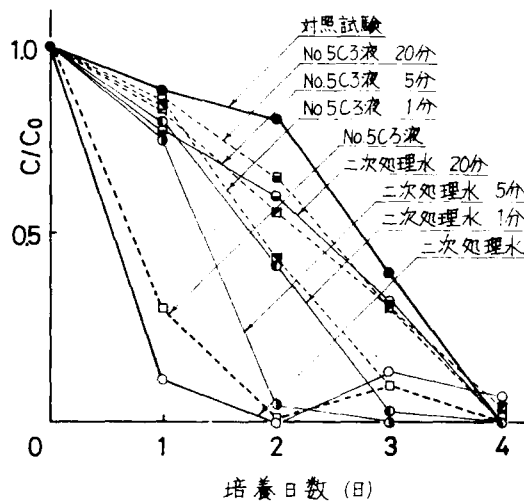


図-167 オゾン処理における浮遊物質の影響

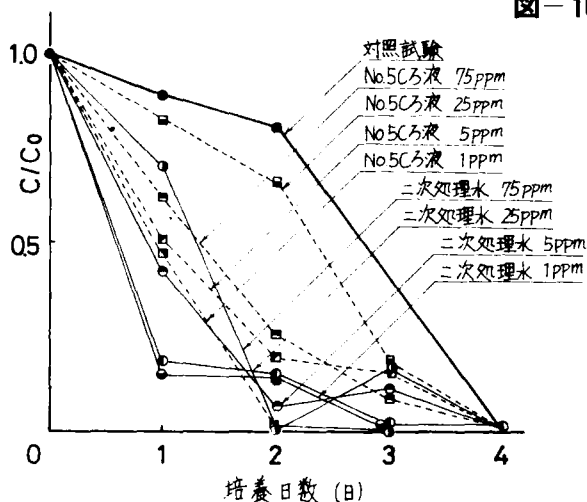


図-168 塩素処理における浮遊物質の影響

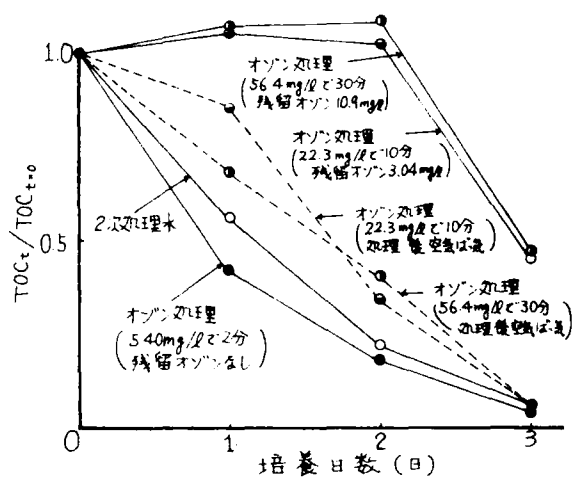


図-169 残留オゾンの影響

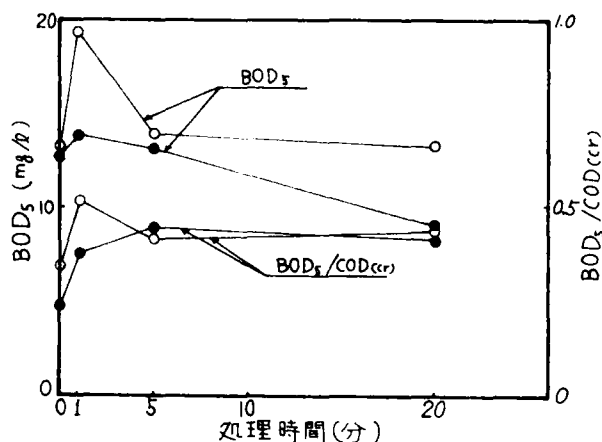


図-170 2次処理水のオゾン処理

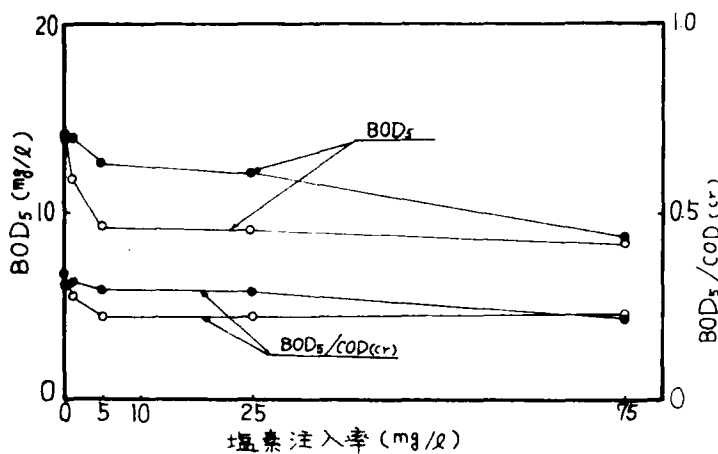


図-171 2次処理水の塩素処理

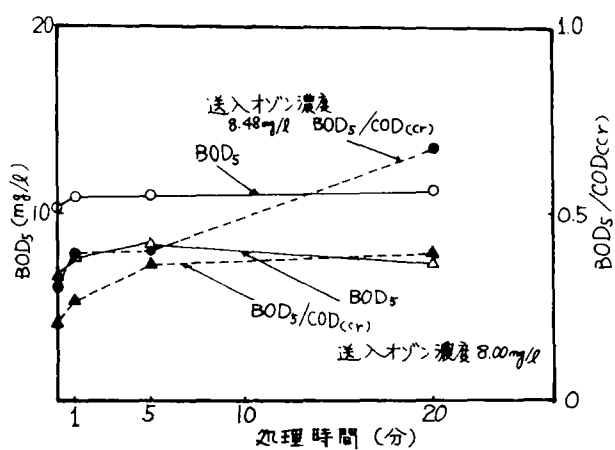


図-172 No. 5 C ろ液のオゾン処理

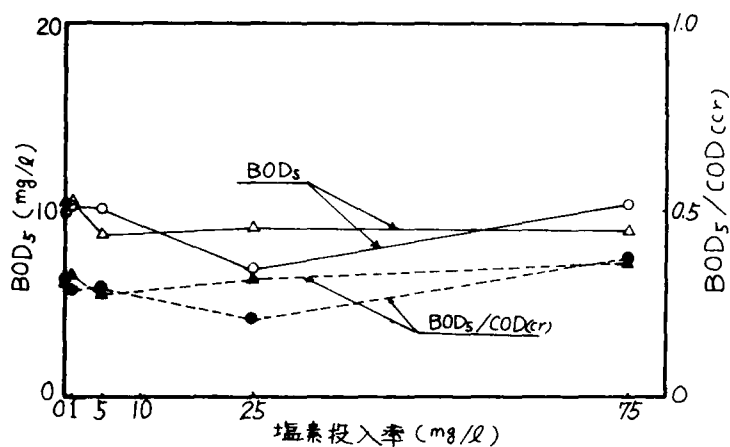


図-173 No. 5 C ろ液の塩素処理

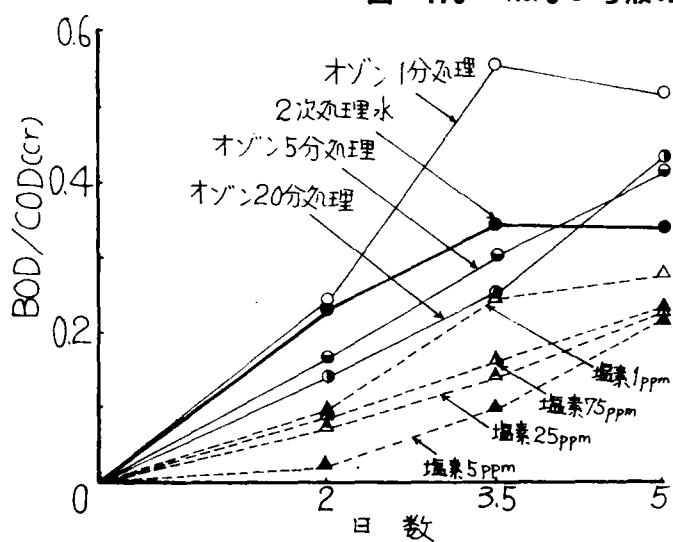


図-174 2次処理水



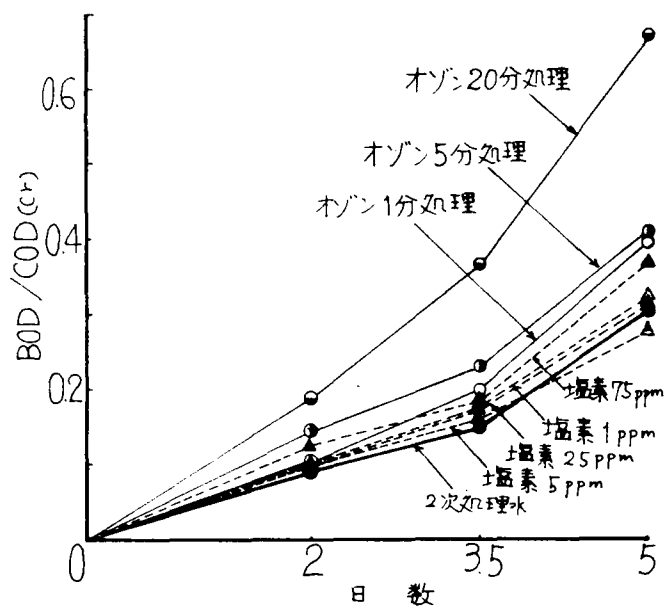


図-175 No. 5 C ろ液

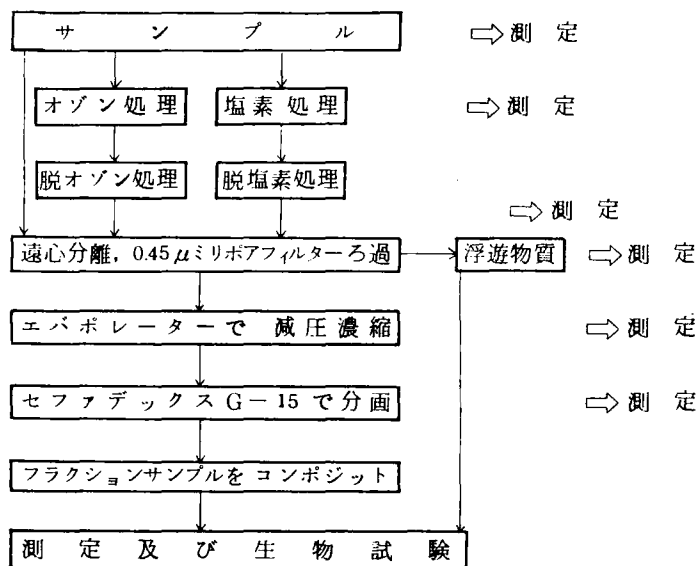


図-176 実験のフローチャート

表-30 ゲルクロマトグラフィーの条件

ゲルベット体積	1.055 $cm^3$
“ 内径	4 $cm$
“ 長さ	83 $cm$
溶 離 液	$8.4 \times 10^{-3} M \cdot K_2SO_4$ 溶液 (イオン強度; 0.025)
流 速	2.1 $ml/min$
サンプル投入量	100 $ml$
Fraction Volume	20 $ml$

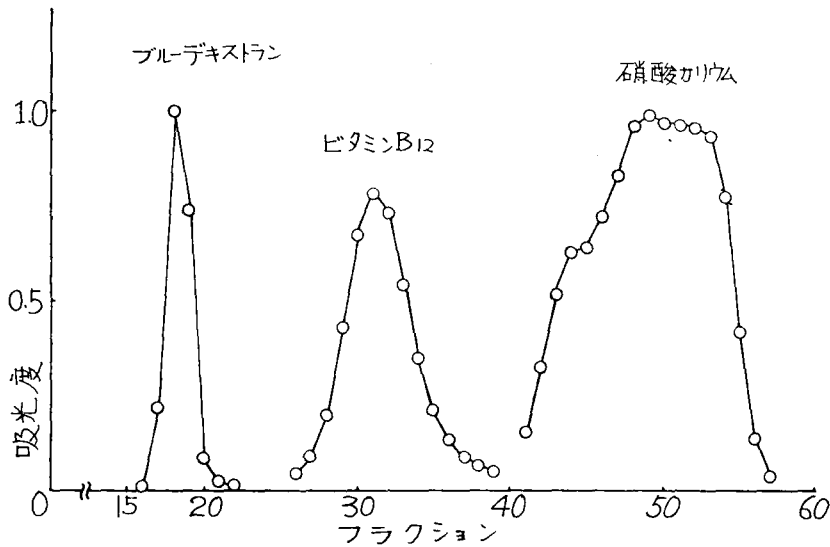


図-177 標準物質の溶出位置

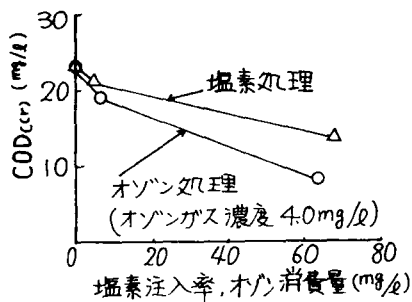


図-178 浮遊物質の変化

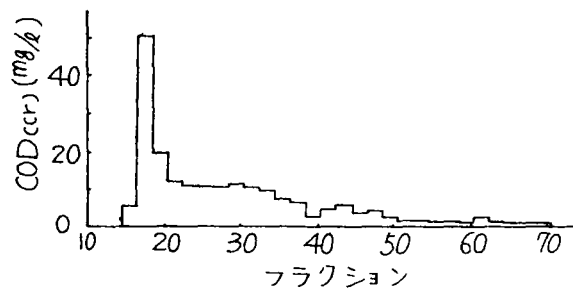


図-179 2次処理水

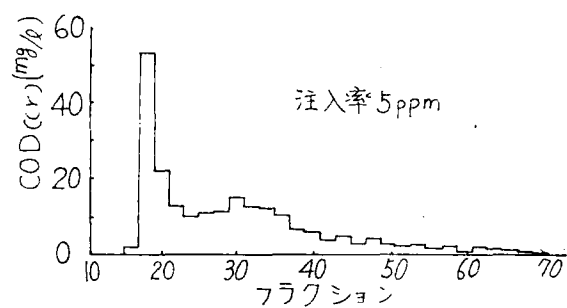


図-180 塩素処理 (5 ppm)

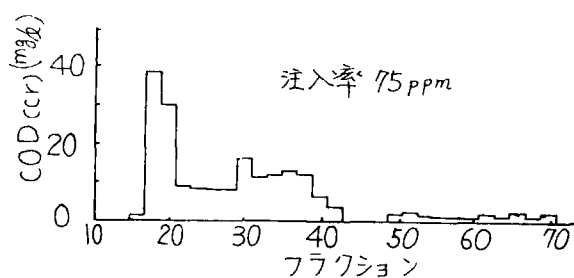


図-181 塩素処理 (75 ppm)

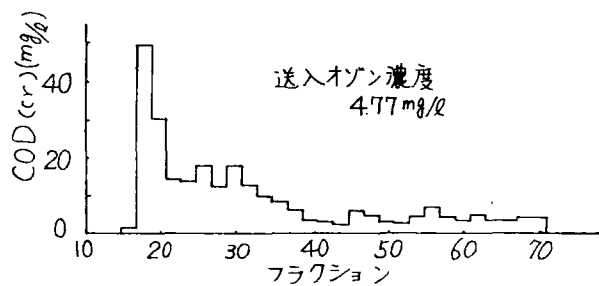


図-182 オゾン1分処理

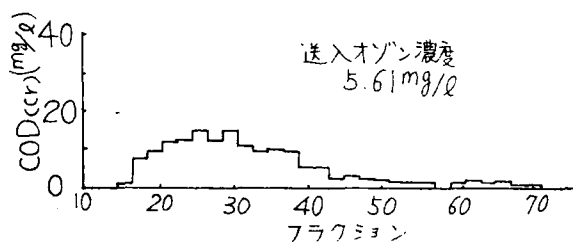


図-183 オゾン20分処理

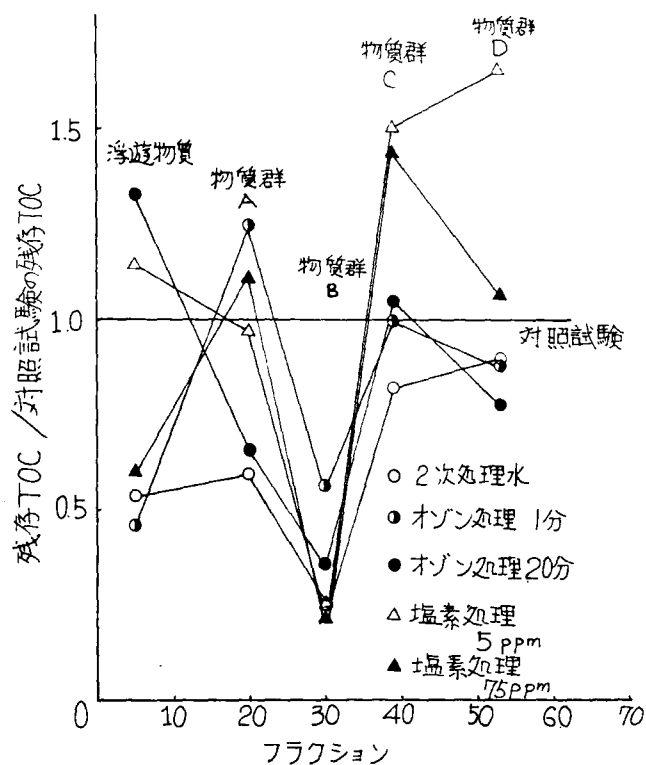


図-184 生物試験 (a) の結果

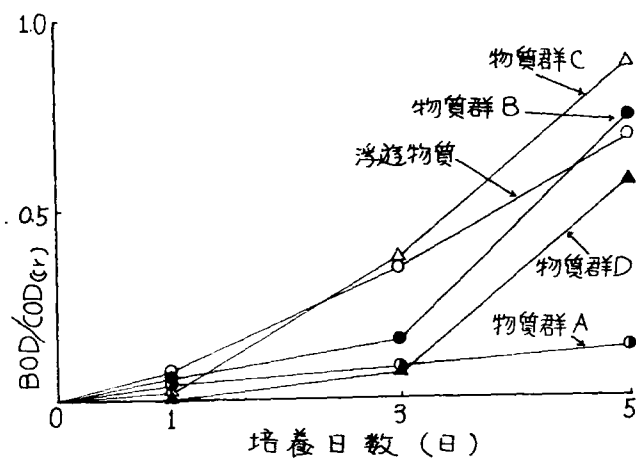


図-185 2次処理水

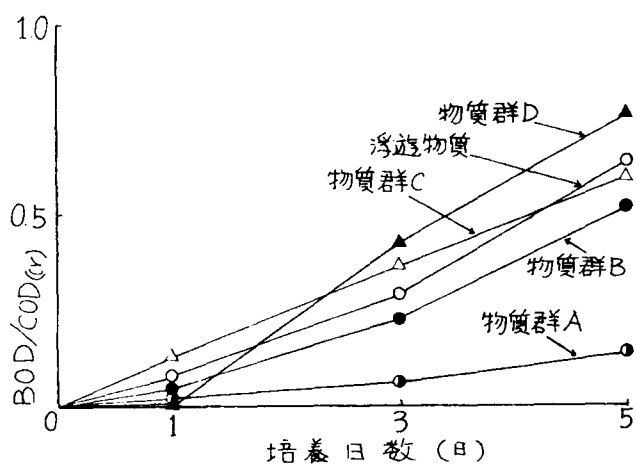


図-186 オゾン処理1分

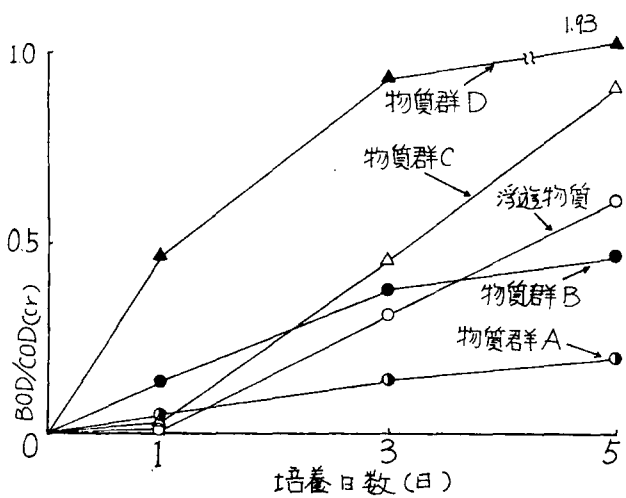


図-187 オゾン処理20分

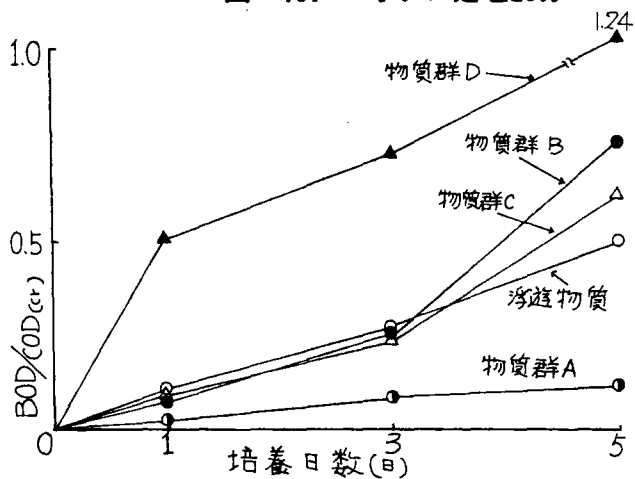


図-188 塩素処理5 ppm

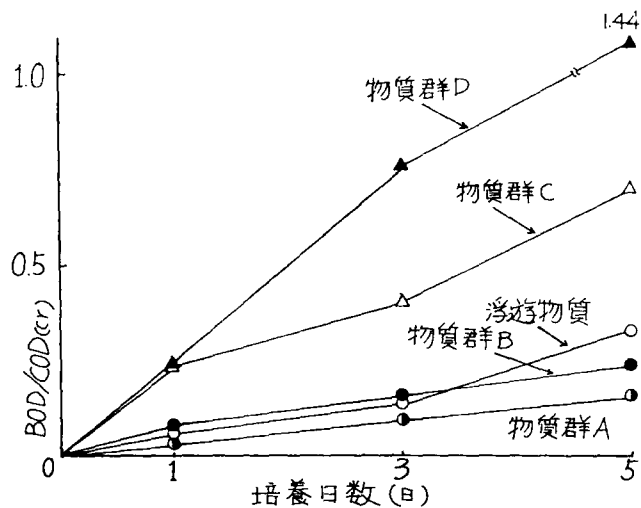


図-189 塩素処理75ppm

	原水	No.5A 3液	0.45μ 3液
COD <sub>(cr)</sub> (mg/l)	38.0	30.0	27.3

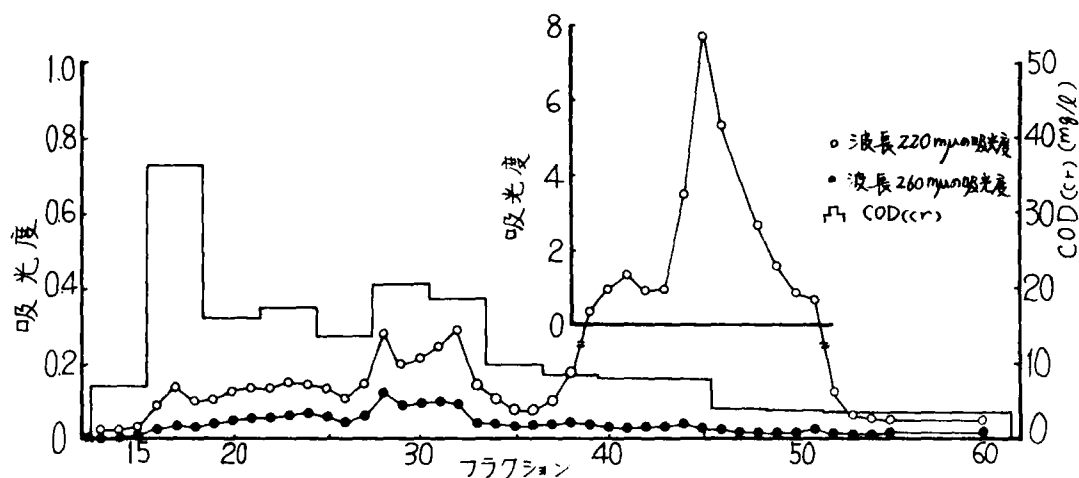


図-190 2次処理水の性状

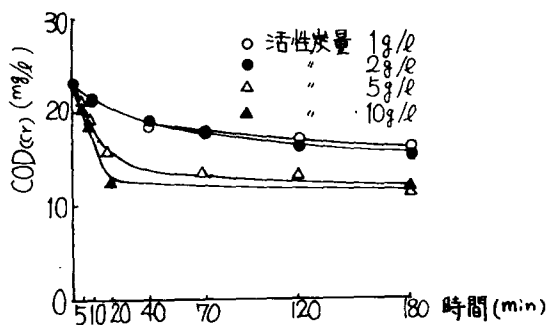


図-191 平衡に達するに要する時間

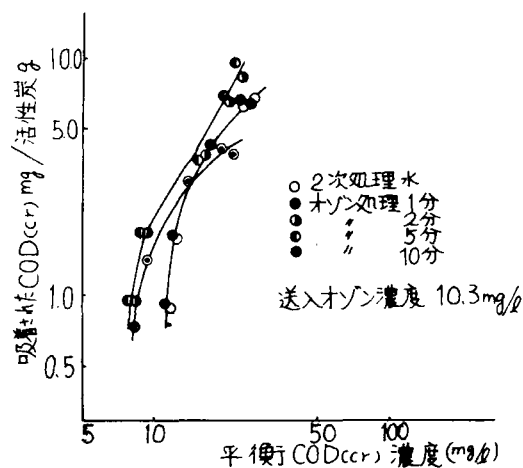


図-192 吸着平衡

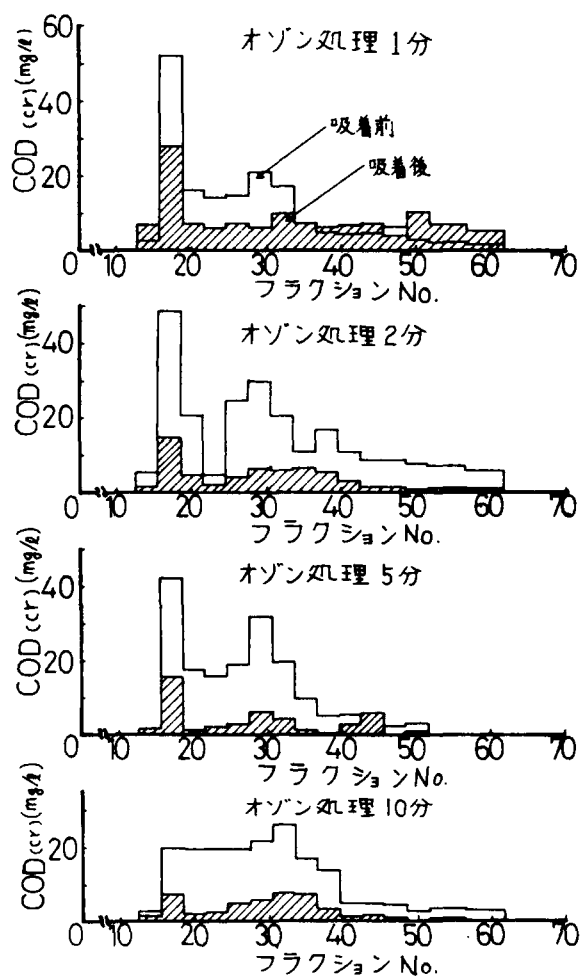


図-193 吸着前後のゲルクロマトグラム

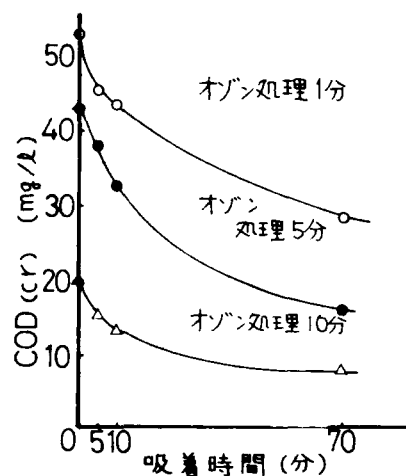


図-194 高分子の吸着

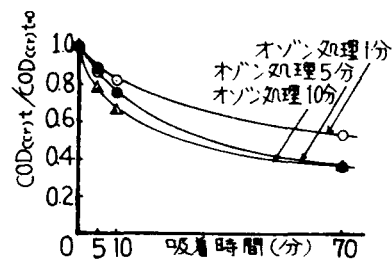


図-195 高分子の吸着率

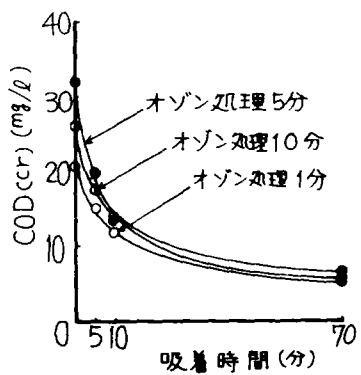


図-196 低分子の吸着

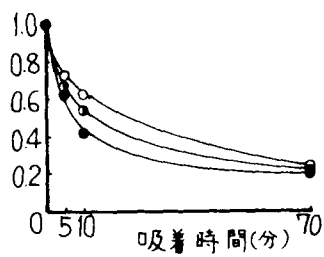


図-197 低分子の吸着率



## 第 5 章 結 論

本研究で得られた主要な結論を以下にまとめる。

第 2 章においては、オゾン処理の処理特性を汚水中の成分との関連で検討を加えた。最初に、汚水中に含まれていると考えられる各種有機物とオゾンとの反応について、文献ならびに実験により検討を加えた。文献考察より、オゾンにより広範な有機物が酸化されるが、反応性が高い有機物としては、オレフィン系化合物、アセチレン系化合物、芳香族化合物、ピリジン環以外の炭素—窒素結合を有する化合物などをあげることができ、反応性が低い有機物としては、飽和炭化水素をあげることができる。オゾン酸化生成物は、反応経路が複雑なことにより複雑な組成を有するが、多くはもとの化合物の開裂により生成するカルボニル化合物である。実験検討においては、炭水化物、蛋白質、アミノ酸およびカルボン酸をとりあげた。これらのうち、すみやかに酸化されるのはアミノ酸と蛋白質とであるが、他の物質においても多糖類と直鎖飽和カルボン酸を除けば、比較的すみやかに酸化される。一般的に、オゾン処理の初期（0～5 分）には COD (cr) および TOC の除去速度は大きい、ひき続く処理により急速に減少する。TOC と COD (cr) の除去率を比較すると、COD (cr) 除去率のほうが高い値を示すが、COD (cr) 除去率に対する TOC 除去率の比の値は物質により大きく異なり、1 に近い物質から  $\frac{1}{7}$  程度の物質まで存在した。基礎実験でとりあげた物質のうち最も著しい発泡性を示したアルブミンを例にして、発泡による除去を検討したが、発泡による除去率は 12～16 % 程度であった。また、アルブミンとデンプンの低分子化傾向は、汚水中の汚濁物の低分子化傾向と酷似しており、汚水中の汚濁物の低分子化の効果には、これらに類する物質が深く関与しているものと考えられる。酸化生成物は、COD (cr) / TOC が 40 分処理で 1～2 となり、低分子多価カルボン酸類似の化合物である可能性が高い。ついで、性状が大きく異なる、沈殿下水、2 次処理水、し尿、およびし尿処理脱離液のオゾン処理を検討した。

沈殿下水においては、粗大な成分が圧倒的な比率をしめており、この変化が主要な処理効果である。粗大な成分は、一方では  $0.45 \mu$  以下に分解され、また他方では浮上分離効果によりフロスとして除去される。この結果、当初圧倒的な比率をしめていた  $0.45 \mu$  以上の成分は、5 分程度の処理によりほとんど消失し、 $0.45 \mu$  以下の成分が卓越するようになる。同時に、COD (cr) で 4～6 割程度減少する。COD (cr) と TOC とはほぼ同程度の除去率であり、共に大きく減少する。BOD<sub>5</sub> はゆるやかに減少するが、BOD<sub>5</sub> / COD (cr) の値は増加する。また、COD (cr) / TOC の値は、処理前の 3 前後から 1～2.5 程度にまで減少する。なお、炭水化物、アミノ酸および蛋白質の各物質の変化ならびにゲルクロマトグラム変化についても検討を加えた。

2次処理水は、 $0.45\mu$ 以下成分が5割を越える系であり、また生物処理を経ているという意味で生物分解性の低い有機物が多い系であるとも言えよう。このような性状に起因して、2次処理水のオゾン処理においては、 $0.45\mu$ 以下の成分のうちの高分子物質の低分子化が顕著に生じ、この低分子化された有機物群は、比較的オゾンに抵抗性があり、ゆるやかにしか酸化されない。このような水質変化を伴ないながら、2次処理水のCOD(c r)は初期5分間で3～4割減少し、40分処理の時点では、 $10\sim 20\text{mgO}_3/\ell$ —ガスの濃度の場合には、6～7割まで除去される。上述のように、COD(c r)は単調減少するが、BOD<sub>5</sub>は処理の初期(0～5分)に顕著に増加する場合も存在し、BOD<sub>5</sub>/COD(c r)の値は処理により常に増加し、生物分解性が改善される。また、波長240 m $\mu$ 以上の吸光度の減少より脱色効果が認められた。

し尿ならびにし尿処理脱離液は、その成分中に占める酢酸等の飽和脂肪酸の比率が高い。このような成分構成を反映して、COD(c r)除去率は低く、し尿では高々10%、比較的飽和脂肪酸の濃度が低い脱離液でも40%程度であった。しかしながら、し尿ならびにし尿処理脱離液の不快感や臭いの原因物質はオゾンとの反応が良好なものが多く、脱色・脱臭はすみやかに達成される。このような汚水では、脱色・脱臭効果を活用するのが適切であろう。

以上の考察より、オゾン処理の処理特性としては、粗大な成分の溶解化、高分子物質の低分子化、BOD<sub>5</sub>もしくはBOD<sub>5</sub>/COD(c r)の増加で認めることができる生物分解性の改善、粗大な成分や界面活性成分の浮上分離による除去、酸化生成物の放散による除去の可能性をも含めた酸化・分解によるCOD(c r)ならびにTOCの除去、および脱色・脱臭などが存在する。オゾン処理において卓越する処理特性は含まれている成分に依存するので、汚水の水質特性を十分把握して、オゾン処理の活用をはかる必要がある。

第3章では、オゾン処理における速度過程について、COD(c r)の除去速度、オゾンの吸収速度ならびにオゾンの自己分解反応速度を取りあげ考察した。まず最初に、オゾンの自己分解反応と水中への吸収について、文献ならびに実験により考察を加えた。オゾンの自己分解反応速度は、pHが高くなるほど速くなり、中性付近より高いpH領域ではpH値に比例する形で速くなる。速度式は、アルカリ性ではオゾンに関して1次、中性付近では1.5次、酸性側では2次とみなすことができる。また、連続式接触装置での検討より、高pH領域では処理効率に対する自己分解反応の影響を無視できないほどに分解速度が速くなることを示した。オゾンの吸収速度については、文献的に整理するとともに、pHが高くなることによりK<sub>G</sub>aの値が大きくなることを実験により示した。

ついで、2次処理水と沈殿下水のCOD(c r)除去速度に関して検討を加えた。まず、2次処理水のCOD(c r)除去速度に関し検討を加え、浮遊物質の溶解化および高分子の低分子化がすみやかに生じることから、次式で表わされる数式モデルを定式化した。実験データより2次処理水

$$dL/dt = -(1 - \rho) k_1 AO - k_2 BO$$

の速度定数を求めると、 $k_1$  と  $k_2$  はそれぞれ  $0.03 \sim 0.5$  ( $\ell$ -液/ $mg-O_3/min$ ) および  $3.4 \times 10^{-4} \sim 1.4 \times 10^{-3}$  ( $\ell$ -液/ $mg-O_3/min$ ) となり、COD (c r) 除去過程が良好に表現された。速度定数に大きな範囲が存在するのは、ろ過操作とゲルクロマトグラフィーによって把握した組成（必ずしも厳密な意味でのサイズを表わさないが、以下簡単のためサイズという言葉を用いる）が2次処理水ごとに異なり、有機物のサイズによりオゾンとの反応性が大きく異なることに基づいている。このことにより、サイズ組成を把握すればオゾン処理の難易を定性的に予測しうる。

沈殿下水のCOD (c r) 除去速度式については、2次処理水の場合にアナロジーして定式化し、速度式中の各係数の値を求め、2次処理水の場合と比較検討した。沈殿下水では、浮上分離効果が大きく、2次処理水に比して処理の初期に除去されるCOD (c r) 成分の割合が大きい。また、COD (c r) 除去過程を3段階に区分して、各段階の特徴を考察した結果、実用上からは、処理の初期の第1段階を活用することが重要であることが判明した。

以上の各汚水のCOD (c r) 除去速度が、サイズ組成に大きく依存していることに着目し、サイズ組成変化の定量化に関し検討を加えた。サイズ組成の変化を表わす数式モデルを定式化し、このモデルを用いてサイズ組成の変化を表わす速度定数を3種の汚水について求めた。得られた速度定数は、各汚水について浮遊物質と高分子物質とで大きく、低分子側のピーク近辺では小さく、さらに低分子側では大きくなるという類似の傾向を示すが、各汚水間の速度定数値自身の一致は十分ではなく、サイズ組成の情報だけでは、各種汚水のオゾン処理効果を統一的な値を用いて定量的に予測することが十分にはできないことが判明した。ここに、確率的取扱いを取り入れる必然性も存在している。

最後に、ガス吸収速度、COD (c r) 除去速度ならびに自己分解反応速度の3者の関係を、本章で求めた値を用いて検討を加えると共に、向流式接触装置におけるCOD (c r) 除去について試算を行なった。オゾン処理の初期はなにかば拡散律速で処理が進み、処理時間が長くなるにつれ反応律速に移行する。それゆえ、処理の初期には $K_L a$ を大きくしてすみやかに十分な量のオゾンを吸収させ、以後は少量で高濃度のオゾンにより溶液中のオゾン濃度を高く維持することが効果的である。殺菌処理などで想定される、オゾン注入率が低い場合には、反応速度の大きい物質が主に酸化され、COD (c r) 除去率はオゾン注入率によってほぼ決定される。

第4章では、オゾン処理の適用に関する2, 3の問題について検討を加えた。オゾン処理は、その操作特性ならびに処理特性に起因して、水処理システムに適用する場合に、大きな自由度を有しており、オゾン処理の適用可能な場合については多くの場合が考えられるが、ここでは、実用化の可能性が最も高いと考えられる、汚水の殺菌法としての適用と、活性炭処理の前処理としての適用

の場合をとりあげ検討を加えた。

汚水の殺菌法としてのオゾン処理について、2次処理水の場合をとりあげ塩素処理と比較検討した。殺菌力に関しては、オゾンのほうが強力であるが、共存物質に消費されるため、殺菌に必要な注入量は、オゾンのほうが多くなる。有機物の酸化の点では、オゾンは塩素に卓越する。また、各処理水が自然水系中の好気性微生物に与える影響については、以下のものであった。オゾン処理水では、増殖を促進させる成分を含む浮遊物質やゲルクロマトグラムでビタミン $B_{12}$ が溶出する近辺の物質群が分解されることにより、2次処理水が有する増殖促進性が減少する。他方、塩素処理水では、これらの成分の変化は認められない反面、阻害作用を有する成分の生成がうかがえるが、全体としては増殖促進性はほとんど変化しない。生物分解性に与える影響については、オゾンでは、浮遊物質が分解されることにより、生物分解性が増大し、塩素では浮遊物質とビタミン $B_{12}$ が溶出する近辺の物質群の生物分解性が減少することにより、全体としても生物分解性が減少する。

活性炭処理の前処理としてのオゾン処理の活用については、5分程度のオゾン処理で吸着等温線が最も改善され、この場合に最も効率的に活性炭の吸着効果を活用できる。このような現象は、オゾンによる低分子化により、被吸着性が改善されるが、過度なオゾン処理では主として被吸着物質の濃度を低下させる効果しかないことに基づいている。

以上、本研究において得られた主要な成果について述べたが、ここで取りあげた問題には、今後一層明らかにされねばならない課題も多く、また、十分に検討を加えられなかった課題も存在する。以下、順を追って今後の課題を整理しておく。

処理特性に関しては、オゾン酸化生成物を同定し、これらと各処理特性との関係をより明確にする必要がある。とりわけ、生物分解性の改善、有機物除去における反応生成物の放散の可能性、ならびに処理後に残存する有機物の自動酸化による変化の検討を、酸化生成物との関連で深める必要がある。また、浮上分離効果については、影響するパラメータをより明確にする必要がある。

速度過程については、処理効果を向上させる各種の方策について検討する必要がある。効率的な接触方式、触媒、浮上分離効果を向上させる添加剤、pH調整、紫外線や超音波との併用などについて定量的に検討する必要がある。また、有機物の除去速度の定量化においては、サイズ組成だけでなく、炭水化物や蛋白質等の各種成分を考慮する必要がある。

オゾン処理の適用の仕方については、生物分解性の改善を活用した生物処理の効率化、溶解化の効果に着目した汚泥の脱水性の改善など、処理特性を活用する各種適用方法について検討する必要がある。また、実用化のためには、パイロットプラントでの検討が不可欠であると考えられる。

## 参 考 文 献

- 1) A. D. Venosa : Ozone as a Water and Waste water Disinfectant  
A Literature Review, Ozone in Water and Wastewater Treatment,  
ann arbor science PUBLISHERS Inc., pp.83 ~ 100, 1972.
- 2) Victor Hann : Ozone Treatment of Water, J. AWWA, Vol. 35,  
No. 6, p.p. 585 ~ 586, May, 1943.
- 3) たとえば, S. J. Niegowski : Destruction of Phenols by Oxidation with  
Ozone, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 45,  
No. 6, p.p. 632 ~ 634, March, 1953.
- 4) E. W. J. Diaper : A new method of treatment for surface water  
supplies, Water & Sewage Works, pp. 373 ~ 378, November, 1970.
- 5) J. J. McCarthy and C. H. Smith : A Review of Ozone and its Application  
to Domestic Wastewater Treatment, J. AWWA, Vol. 66, No. 12  
p.p. 718 ~ 725, 1974.
- 6) 堀江正治: 染色排水処理方式について — オゾン — 活性炭処理システムについて, 公害  
防止産業 p.p. 40~48, 1973年7月.
- 7) たとえば, 出口・添田・松原・木下・田中: オゾン処理による水質改善の研究, 水道協会雑誌,  
第449号, p.p. 18 ~ 30, 昭和47年2月.
- 8) 第2回日米下水処理技術委員会資料, p. 73, 1973.
- 9) 合田・山田・河原・枝・徳田: オゾン処理( I ), 水処理技術, Vol. 16, No. 1, p.p. 11  
~ 16, 1975.
- 10) Philip S. Baiely : Organic Groupings Reactive toward Ozone: Mechanisms  
in Aquous Media, Ozone in Water and Wastewater Treatment, ann arbor  
science Publishers Inc. p.p. 29 ~ 53, 1972.
- 11) 大槻 広: オゾン酸化, 実験化学講座17, p.p. 631 ~ 678, 1957.
- 12) J. B. Mudd, et al : Reaction of Ozone with Amino Acids and Proteins,  
Atmospheric Environment, Vol. 3, p.p. 669 ~ 682, 1969.
- 13) P. Deslongchamps and C. Moreau: Ozonolysis of Acetals  
(1) Ester Synthesis, (2) THP Ether Cleavage, (3) Selective Oxidation of  
B-Glycoside, (4) Oxidative Removal of Benzyldiene and Ethyldiene

- Protecting Groups , Canadian Journal of Chemistry , Vol. 49 ,  
p. p. 2465 ~ 2467 , 1971 .
- 14) American Chemical Society : Advances in Chemistry series 77 :  
Oxidation of Organic Compounds , Vol . III , p. p. 1 ~ 76 , 1968 .
- 15) C. Schuerch : Ozonation of Cellulose and Wood , Journal of Polymer  
Science : PartC , No. 2 , p. p. 79 - 95 , 1963 .
- 16) J. P. Gould and W. J. Weber , Jr : Oxidation of phenols by Ozone ,  
J. WPCF , Vol. 48 , No. 1 , p. p. 47 ~ 60 , 1976 .
- 17) 合田・宗宮・吉田・上田 : オゾンによる有機物の酸化(Ⅰ) — 排水の環境利用に関する基礎的  
研究(Ⅰ) — , 第20回全国水道研究発表会講演集 p. p. 198 ~ 199 , 1969 .
- 18) 武内・森 : ゲルクロマトグラフィー : 基礎編 , 講談社 1972 .
- 20) R. F. Steiner : The Chemical Foundations of Molecular Biology , D. Van  
Nostrand Company , Inc .  
今堀 監訳 : 分子生物学の基礎 , P. 37 , 1973 .
- 21) 石橋武二 : 衛生化学ガイドブック , p 44 , 1971 .
- 22) 石橋武二 : 衛生化学ガイドブック , p 17 , 1971 .
- 23) L. Walter : Composition of Sewage and Sewage Effluents—part 2 ,  
Water & Sewage Works . Reference No. R-293 , 1962 .
- 24) H. A. Painter , M. Viney : Composition of Domestic Sewage , Journal of  
Biochemical and Microbiological Technology and Engineering , Vol. 1 ,  
No. 2 , p. p. 143 ~ 162 , 1959 .
- 25) 加藤・田井・広瀬 : 下水中の有機物の定量とその意義—BODと有機物の関係, 水処理技術,  
Vol. 5 , No. 8 , p. p. 9 ~ 14 , 1964 .
- 26) 田井 : 活性汚泥法の処理機能と限界 , 京都大学衛生工学修士論文 , 1967
- 27) J. V. Hunter and D. A. Rickert : Organic Analytical chemistry in  
Aqueous Systems , Water and Water Pollution Hand Book , Vol. 3 ,  
Marcel Dekker , Inc . , p. 1024 , 1972 .
- 28) 日本下水道協会 : 下水試験方法 , 1974 .
- 29) D. A. Rickert and J. V. Hunter : Colloidal matter in Wastewaters and  
Secondary Effluents , J. WPCF , Vol. 44 , No. 1 , p. p. 134 ~ 139 , 1972 .
- 30) J. V. Hunter and H. Heukelekian : The Composition of Domestic Sewage

- Fractions, J. WPCF, Vol. 37, No. 8, p. p. 1142 ~ 1163, 1965.
- 31) 寺島・寺町・加藤：活性汚泥法による有機性浮遊物の除去に関する一考察，土木学会第29回  
年次学術講演会，講演概要集第2部，p. p. 490 ~ 491, 1974.
- 32) M. M. Zuckerman and A. H. Molof : High Quality Reuse Water by Chemical  
— Physical Wastewater Treatment, J. WPCF, Vol. 42, No. 3, Part1,  
p. p. 437 ~ 456, 1970.
- 33) 渡辺：流入下水中の有機物に関する研究，第7回下水道研究発表会，p. p. 223 ~ 225, 1970.
- 34) 丹保・亀井・西村：都市下水の高度高次処理Ⅰ — 生物処理と高次処理の組合わせ及び物理  
化学的処理の評価，土木学会第28回年次学術講演会講演概要集第2部，p. p. 521 ~ 52  
2, 1972.
- 35) 丹保・亀井・湯浅：下水の用水化に関する研究，土木学会第27回年次学術講演会講演概要集  
第2部，p. p. 521 ~ 522, 1972.
- 36) 合田・宗宮・山田：オゾン処理の特性 — 最初沈殿池沈後水の場合 —，第11回下水道発  
表会講演集，p. p. 308 ~ 310, 1974.
- 37) P. N. Kirman : Ozone in Water Disinfection, Ozone in Water and  
Wastewater Treatment, ann arbor science Publishers Inc .  
p. p. 123 ~ 142, 1972.
- 38) 宗宮・河原・枝：生下水のオゾン処理，土木学会第12回衛生工学研究討論会講演論文集，  
p. p. 7 ~ 12, 1976.
- 39) 合田・宗宮・河原：活性汚泥処理の前処理としてのオゾン処理，土木学会第30回年次学術講  
演会講演概要集Ⅱ — 324, 1975.
- 40) J. M. Foulds, D. B. Wilson and J. W. Clark : Ozone generated froth for  
sewage treatment, Water & Sewage Works, Vol. 118, No. 3,  
p. p. 80 ~ 83, 1971.
- 41) 合田・宗宮・河原：2次処理水のオゾン処理，下水道協会誌，Vol. 10, No. 112,  
p. p. 14 ~ 27, 1973/9.
- 42) 宗宮・河原：2次処理水の水質とオゾン処理，水処理技術，Vol. 16, No. 12,  
p. p. 1 ~ 6, 1975.
- 43) 渡辺：下水処理中の有機物の研究，第8回下水道研究発表会講演概要集，  
p. p. 178 ~ 180, 1971.
- 44) 合田・山田・河原・枝・徳田：オゾン処理(Ⅱ)，水処理技術，Vol. 16, No. 2, pp. 1~15, 1975.

- 45) C. G. Hewes and R. R. Davison : Kinetics of Ozone Decomposition and Reaction with Organics in Water , AlChE Journal , Vol. 17 , No. 1 , p. p. 141 ~ 147 , 1971.
- 46) 合田・宗宮・山田：オゾン処理における pH の影響について，土木学会第 28 回年次学術講演会講演概要集 第 2 部， p. p. 421 ~ 422 , 1973.
- 47) B. S. Kirk : Pilot Plant Studies of Tertiary Wastewater Treatment with Ozone , Ozone in water and Wastewater Treatment , ann arbor Science Publishers Inc . , p. p. 61 ~ 82 , 1972.
- 48) D. K. Gardiner and H. A. C. Montgomery : The Treatment of Sewage Effluents with Ozone , Water and Waste Treatment , September / October p. p. 92 ~ 102 , 1968.
- 49) C. Nebel , et al : Ozone disinfection industrial — municipal secondary effluents , J. WPCF, Vol. 45 , No. 12 , p. p. 2493 ~ 2507 , 1973.
- 50) 河原：オゾン処理についての基礎的研究，京都大学衛生工学修士論文。
- 51) 宗宮・山田・河原・陳：し尿処理におけるオゾンの効果について，第 23 回廃棄物処理対策全国協議会全国大会講演概要集， p. p. 21 ~ 27 , 1972.
- 52) たとえば，中野年弘：悪臭対策としてのオゾン処理の実際例 — 名古屋市堀留処理場における一例 — ，公害と対策， Vol. 4 , No. 6 , p. p. 35 ~ 39 , 1963.
- 53) 河杉・山田：オゾンによる COD，色度除去に関する研究，第 12 回下水道研究発表会講演集， p. p. 216 ~ 218 , 1975.
- 54) 松元・栗原・戸田・阿久根：し尿処理場放流水の高度処理に関する研究，第 12 回下水道研究発表会講演集， p. p. 369 ~ 371 , 1975.
- 55) 本多：し尿の諸特性とその処理による変化，用水と廃水， Vol. 4 , No. 4 , p. p. 1 ~ 12 , 1962.
- 56) 遠藤：し尿消化における揮発酸について，水処理技術， Vol. 4 , No. 11 , p. p. 53 ~ 60 , 1963.
- 57) 武藤，重田：脱臭の原理とオゾンの利用，用水と廃水， Vol. 6 , No. 8 , p. p. 23 ~ 30 , 1964.
- 58) 杉浦：日本住宅公団におけるオゾン利用による汚水脱臭の実際例，用水と廃水， Vol. 6 , No. 8 , p. p. 37 ~ 46 , 1964.
- 59) A. E. Maass : Successful Odor Control at Michigan Waste Water



- Treatment Plant, Water and Sewage Works, Vol. 114, No. 9,  
p. p. 322 ~ 323, 1967.
- 60) 井上：各種有機物の化学構造と生物分解性，用水と廃水，Vol. 14, No. 2,  
p. p. 10 ~ 34, 1972.
- 61) 寺町・寺嶋・神山：し尿負荷率からみた家庭下水の処理性に関する研究，下水道協会誌  
Vol. 12, No. 132, p. p. 38 ~ 43, 1975/5.
- 62) 合田・宗宮・河原：オゾン処理に関する基礎的研究，土木学会第27回年次学術講演会講演既  
要集，p. p. 509 ~ 510, 1972.
- 63) 堀江・静野・武内：オゾンによる水処理，用水と廃水，Vol. 15, No. 3, p. p. 59 ~ 64  
, 1973.
- 64) D. C. Donovan : Treatment with Ozone, J. AWWA, Vol. 57, Sept.,  
p. p. 1167 ~ 1194, 1965.
- 65) 村木：オゾンの水への吸収，水道協会雑誌，No. 434, p. p. 30 ~ 38, 1970.
- 66) 池畑・熊谷・藤垣・清水・石崎・先崎・中川：オゾンによる水中のマンガン，有機性着色物質  
およびシアン化合物の処理，用水と廃水，Vol. 10, No. 3, p. p. 30 ~ 37, 1968.
- 67) 亀井編：基礎化学工学，いずみ書房，P.195, 1967.
- 68) HoRiBa : オキシダント分析装置APOA-1形取扱説明書.
- 69) 亀井編：基礎化学工学，いずみ書房，P.162, 1967.
- 70) 八田四郎次：反応を伴う吸収，新化学工学講座，P.14, 日刊工業新聞社，1957.
- 71) 合田・河原・枝：オゾン処理における速度論，下水道協会誌，Vol. 11, No. 123,  
p. p. 41 ~ 49, 1974.
- 72) 武内・森：ゲルクロマトグラフィー，基礎編，P.182, 講談社，1972.
- 73) 粉体工学研究会編：粉体粒度測定法，P.215, 養賢堂，1965.
- 74) 合田・山田・河原・枝・徳田：オゾン処理(Ⅱ)，水処理技術，Vol. 16, No. 3,  
p. p. 1 ~ 14, 1975.
- 75) D. M. ヒンメルブラウ，K. B. ビショップ著，井本，原納，小郷，矢野，西沢，  
プロセス解析計算法，培風館，P.316, 1971.
- 76) 野口・加藤：都市および工場廃水のオゾン処理，水処理技術，Vol. 2, No. 6,  
p. p. 45 ~ 53, 1961.
- 77) E. W. J. Diaper : Practical Aspects of Water and Waste Water  
Treatment by Ozone, Ozone in Water and Waste water Treatment,

- ann arbor Science Publisher Inc . P. 176 , 1972.
- 78) キース, J. レイドラー著 高石哲男訳: 化学反応速度論 I, 産業図書 P. 154, 1970.
- 79) S. B. Majumdar and O. J. Sproul : Technical and Economic Aspect of Water and Wastewater Ozonation : A Critical Review, Water Research, Vol. 8 , No. 5 , p. p. 253 ~ 260 , 1974.
- 80) 出口: 上水処理におけるオゾンの利用, 公害と対策 Vol. 4 , No. 6 , p. p. 17 ~ 22 , 1968.
- 81) S. B. Majumdar , W. H. Ceckler and O. J. Sproul : Inactivation of poliovirus in Water by ozonation, J. WPCF , Vol. 45 , No. 12 , p. p. 2433 ~ 2443 , 1973.
- 82) 池畑: 排水の再利用とオゾン処理, 工場排水の高度(三次)処理対策とその応用例, 日本インダストリーセンター, 1973.
- 83) 徳平: 衛生工学, 森北出版, p. 287, 1976.
- 84) 中川: 塩素滅菌に関する基礎ノート, 用水と廃水, Vol. 7 . No. 3 , p. p. 23 ~ 33 , 1965.
- 85) H. E. Allen and J. R. Kramer : Nutrients in Natural Waters , AWiley - Interscience Publication , p. 380 , 1970.
- 86) J. C. Morris : Kinetics of Reactions Between Aqueous Chlorine and Nitrogen Compounds , Principles and Applications of Water Chemistry p. p. 23 ~ 53 , 1967.
- 87) 玉虫他: 岩波理化学辞典, p. 533 , 1971.
- 88) 目武雄: 酸化一般: 実験化学講座17, p. p. 184 ~ 245 , 1972.
- 89) J. D. Holw : A study of treated wastewater chlorination , Water & Sewage Works , Vol. 120 , No. 4 , p. p. 68 ~ 70 , 1973.
- 90) J. J. Rook : Formation of Haloforms during Chlorination of Natural Waters , Water Treatment and Examination , Vol. 23 , Part 2 , p. p. 234 ~ 243 , 1974.
- 91) T. A. Bellar , J. J. Lichtenberg , and R. C. Kroner : The Occurrence of Organohalides in Chlorinated Drinking Waters , J. AWWA, Vol. 66 , No. 7 , 1974.
- 92) O. F. Dietz und I. J. Traud : Bestimmung niedermolekularer

- Chlorkohlenwasserstoffe in Wässern und Schläm m en mittels  
Gaschromatographie , Von Wasser , Vol. 41 , p. p. 137 ~ 155 , 1974 .
- 93) H. F. Collins , A. M. ASCE and D. G. Deaner : Sewage Chlorination  
Versus Toxicity — A Dilemma ? , Jour. of the Environmental  
Engrneering Division , ASCE , Vol. 99 , No. EE6 , DEC ,  
p. p. 761 ~ 772 , 1973 .
- 94) 来住・本多・井上 : 生物酸化と関与する酢酸分解菌の培養方法とその特性, 水処理技術,  
Vol. 7 , No. 6 , p. p. 5 ~ 16 , 1966 .
- 95) 井上・本多・来住 : 河川水中の酢酸分解菌と自浄作用における役割, 水処理技術,  
Vol. 7 , No. 7 , p. p. 21 ~ 34 , 1966 .
- 96) 井上・本多 : 酢酸分解菌による廃水の簡易毒性判定法, 水処理技術,  
Vol. 7 , No. 10 , p. p. 11 ~ 23 , 1966 .
- 97) 川名 : 微生物学総論, 朝倉書店, p. p. 23 ~ 37 , 1973 .
- 98) 宗宮・河原・枝 : オゾン処理の生物分解性に与える効果について, 土木学会第30回年次学術  
講演会講演概要集第2部, p. p. 536 ~ 537 , 1975 .
- 99) 合田・河原 : オゾン処理を前処理とした活性炭処理について, 土木学会第29回年次学術講演  
会講演概要集, 第2部, p. p. 601 ~ 602 , 1974 .
- 100) 合田・宗宮・山田・河原・枝・徳田 : 活性炭処理の特性について — 2次処理水の場合 — ,  
第11回下水道研究発表会講演集, p. p. 305 ~ 307 , 1974 .
- 101) たとえば, 丹保・亀井・西村・福士 : 下水性一般有機成分の吸着特性, 第12回衛生工学研  
究討論会講演論文集, p. p. 1 ~ 6 , 1976 .
- 102) たとえば, W. J. Weber , Jr. , A. M. ASCE, and J. C. Morris : Kinetics  
of Adsorption on Carbon from Solution , Jour. of Sanitary  
Engineering Div. , Proc. of ASCE, Vol. 89 , No. SA2 ,  
p. p. 31 ~ 59 , 1963 .
- 103) たとえば, J. T. Cookson , Jr. : Design of Activated Carbon Adsorption  
Beds , J. WPCF, Vol. 42 , No. 12 , p. p. 2124 ~ 2134 , 1970 .
- 104) たとえば, 中野・林・北川 : 活性炭による水溶液からの有機化合物の吸着, 水処理技術,  
Vol. 17 , No. 11 , p. p. 39 ~ 48 , 1976 .

## 謝 辞

本論文は、著者が工学研究科博士課程において行なった研究を中心にとりまとめたものである。

本研究を行なうにあたり、多くの方々の御指導、御協力ならびに御援助をいただいた。

博士課程進学当初から、合田教授（現在、国立公害研究所水質土壌環境部長）、宗宮助教授の御指導をいただいた。これらの御指導に深く感謝する。以後、井上教授、岩井教授にも御指導をいただいた。とりわけ、岩井教授には、現場の問題を検討する機会を与えていただき、有益な経験であったと感謝している。

研究の遂行にあたっては、中野助手（現在日建設計）海老瀬助手ならびに河村技官に御援助をいただいた。とりわけ、中野助手と河村技官には、採水等で大きな御援助をいただいた。これらの御援助に対し深く感謝する。

オゾン処理に関する研究を協力して進めてきた、山田技官、枝雅克氏、徳田正氏、佐野純也氏、保田雄二氏に感謝する。とりわけ、山田技官にはオゾン処理に関する研究の手ほどきを受けた。諸氏との討論ならびに援助なしには、本研究は違ったものになっていたであろうと考えている。

最後に、水質工学研究室ならびに衛生工学教室内の多くの方々には、有益な討議、器具使用の便宜ならびに文献の示唆等々で御援助いただいた。これらの御厚意に対し、深く感謝する。